Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1964 . Sept.-oct..


4014

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

166800-64

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT CINQUANTE-NEUVIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE **1964.**

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1964

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 SEPTEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUEL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— de la **Réunion annuelle des géomètres experts de Haute-Savoie** qui aura lieu à Saint-Jeoire le 4 octobre 1964 et au cours de laquelle une plaque sera scellée sur la maison familiale de **Gaspard Monge**;

— du **8th European Congress on Molecular Spectroscopy** qui aura lieu à Copenhague (Danemark) du 14 au 20 août 1965;

— des **Giornate di studio sui mettalli** organisée par **l'Associazione Italiana di Metallurgia** qui aura lieu à Turin du 20 au 30 septembre 1964;

— du **Nineteenth Annual Symposium on Fundamental Cancer Research** qui se tiendra à l'University of Texas, M. D. Anderson Hospital and Tumor Institute, à Houston (Texas) les 4, 5, et 6 mars 1965.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. n° R 2100 : *Sur la stabilité, les solutions périodiques et la résolution de certaines catégories d'équations et systèmes d'équations différentielles couplées non linéaires apparaissant dans les oscillations bétatroniques*, par Jean Valat (Thèse, Paris); n° R 2347 : *Étude du comportement des aérosols radioactifs artificiels. Applications à quelques problèmes de circulation atmosphérique*, par Gérard Lambert (Thèse, Paris); n° R 2350 : *Contribution à l'étude de l'hydrolyse des carbures d'uranium*, par Jean Spitz (Thèse, Grenoble); n° R 2382 : *Contribution à l'étude de la diffusion des neutrons de 14 MeV par ^{12}C, à l'aide d'un spectromètre à temps de vol*, par Paul Perrin (Thèse,

Grenoble); n° 2407 : *Mesure de la distribution angulaire à* 14 MeV *de neutrons de diffusion inélastique sur le niveau* 0^+ de 7,65 MeV du ^{12}C, par I. Szabo (Thèse, Grenoble).

2° Argonne National Laboratory. Reactor Technology : *Commercial power reactors cooled with gas or light water*, par Stuart McLain.

3° *Conférence internationale sur les théories relativistes de la gravitation*, sous la Direction de L. Infeld. (Proceedings on theory of gravitation. Conference in Warszawa and Jablonna, 25-31 July, 1962).

4° Fédération Internationale de Documentation : *Manuel pratique de reproduction documentaire et de sélection.*

5° Techniques économiques modernes : *L'état stationnaire*, par Michel Lutfalla, préface d'Émile James.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Jean Roche** signale la présence de M. **Erwin Chargaff**, Professeur de Biochimie à l'Université de Columbia à New-York. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Cohomologie sur une catégorie.*

Note de M. CHARLES EHRESMANN, présentée par M. René Garnier.

Catégorie de cohomologie d'ordre n associée à un complexe d'espèces de morphismes, à valeurs dans une espèce de structures dominée par des foncteurs doubles. Résolution canonique d'une catégorie en espèces de structures dominées par des Z-modules et cohomologie correspondante.

Cette Note fait suite à [1] et reprend les mêmes notations. Si $H^{\cdot}$ est une catégorie et $G^{\cdot}$ une sous-catégorie de $H^{\cdot}$, nous désignons par $\square(H^{\cdot}; H, G)$ la classe des quatuors [2] (g', h', h, g) de $H^{\cdot}$ tels que $g \in G$ et $g' \in G$.

PROPOSITION. — *Soit* $H^{\cdot}$ *une catégorie et* $G^{\cdot}$ *un sous-groupoïde de* $H^{\cdot}$ *tel que les conditions* $(h, g) \in H^{\cdot} \star H^{\cdot}$, $g \in G$ *et* $\alpha(g) = \beta(g)$ *entraînent qu'il existe* $(g', h, h, g) \in \square(H^{\cdot}; H, G)$. *Alors il existe une catégorie* $H^{\cdot}/G$ *quotient de* $H^{\cdot}$ *par la relation d'équivalence* [2]

$$f \sim f' \quad \textit{si, et seulement si, il existe } (g', f', f, g) \in \square(H^{\cdot}; H, G \cup H^{\cdot}_0).$$

1. COHOMOLOGIE D'UN COMPLEXE D'ESPÈCES DE MORPHISMES. — Soit $\mathcal{M}$ une catégorie pleine d'applications, $\mathcal{F}$ la catégorie pleine de foncteurs correspondante et $p_{\mathcal{F}}$ le foncteur canonique de $\mathcal{F}$ vers $\mathcal{M}$. Par espèce de morphismes, nous entendrons une espèce de structures $(C^{\cdot}, F)$ dominée dans $(p_{\mathcal{F}}, \mathcal{F})$ et telle que $C^{\cdot} = \alpha(F)$. Soit $\overline{\mathcal{F}}$ la catégorie des foncteurs doubles [2] et $\overline{p}_{\mathcal{F}}$ sa projection canonique vers $\mathcal{M}$. Soit Z l'anneau des entiers.

DÉFINITION. — On appelle *complexe d'espèces de morphismes* une suite $(K) = (F_n, \partial_n)_{n \in Z}$ vérifiant les conditions suivantes :

1° $(C^{\cdot}, F_n)$ est une espèce de morphismes; soit $S^{\cdot}_n$ la catégorie $\sum_{e \in C^{\cdot}_0} F_n(e)$;

2° ∂_n est un foncteur de $S^{\cdot}_n$ vers $S^{\cdot}_{n-1}$ tel que $(C^{\cdot}, \partial_n)$ définisse une application covariante [2] de $(C^{\cdot}, F_n)$ vers $(C^{\cdot}, F_{n-1})$;

3° On a

$$\partial_n . \partial_{n+1}(S_{n+1}) \subset (S_{n-1})^{\cdot}_0.$$

Soit (K) un complexe d'espèces de morphismes. Soit $(C^{\cdot}, \overline{G})$ une espèce de structures dominée dans $(\overline{p}_{\mathcal{F}}, \overline{\mathcal{F}})$; soit $G = p_{\mathcal{F}}.\overline{G}$ et, pour tout $e \in C^{\cdot}_0$ $\overline{G}(e) = (G(e)^{\cdot}, G(e)^{\perp})$. Alors $(\Lambda^{\cdot}, \Lambda^{\perp})$ est une catégorie double, où

$$\Lambda^{\cdot} = \sum_{e \in C^{\cdot}_0} G(e)^{\cdot} \quad \text{et} \quad \Lambda^{\perp} = \sum_{e \in C^{\cdot}_0} G(e)^{\perp}.$$

DÉFINITION. — On appelle *n-cochaîne de* (K) *vers* $\overline{G}$ un foncteur φ de $S^{\cdot}_n$ vers $\Lambda^{\cdot}$ tel que $(C^{\cdot}, \varphi)$ définisse une application covariante de $(C^{\cdot}, F_n)$ vers $(C^{\cdot}, G_1)$, où $G_1(f) = (G(e')^{\cdot}, G(f), G(e)^{\cdot})$, pour tout $f \in C$.

Nous désignerons par $C^{n\perp}$ la sous-catégorie de la catégorie [2] de foncteurs $\mathcal{F}(\Lambda^{\cdot}, S_n^{\cdot})^{\perp}$ formée des n-cochaînes de (K) vers $\overline{G}$.

PROPOSITION. — *L'application* $\varphi \to \partial^n \varphi$, *où* $\varphi \in C^n$ *et où*

$$\partial^n \varphi(z) = \varphi(\partial_{n+1} z) \quad \textit{pour tout } z \in S_{n+1},$$

définit un foncteur ∂^n *de* $C^{n\perp}$ *vers* $C^{n+1\perp}$ *et l'on a*

$$\partial^n \partial^{n-1}(C^{n-1}) \subset C_0^{n+1} = \mathcal{F}(\Lambda_0^{\cdot}, S_n^{\cdot}) \cap C^{n+1}.$$

Soit $Z^{n\perp}$ la sous-catégorie de $C^{n\perp}$ noyau de ∂^n (formée des $\varphi \in C^n$ tels que $\partial^n \varphi \in C_0^{n+1}$). Soit B^n le sous-groupoïde de $Z^{n\perp}$ engendré par la classe $\partial^{n-1}(C^{n-1}) \cap Z_{\gamma}^{n\perp}$.

THÉORÈME. — *Sur* Z^n *la relation* ρ

$$\varphi \sim \varphi' \quad \textit{si, et seulement si, il existe } (\psi', \varphi', \varphi, \psi) \in \square(Z^{n\perp}; Z^n, B^n)$$

est une relation d'équivalence. Soit $H^n(\overline{G}, K) = Z^n/\rho$. *Si* $\Lambda^{\perp}$ *est un groupoïde, il existe un groupoïde* $Z^{n\perp}/B^n = H^n(\overline{G}, K)^{\perp}$.

DÉFINITION. — Un élément de Z^n sera appelé *n-cocycle de* (K) *vers* $\overline{G}$; un élément de B^n un *n-cobord de* (K) *vers* $\overline{G}$; le foncteur ∂^n sera appelé *foncteur n-cobord;* $H^n(\overline{G}, K)$ [resp. $H^n(\overline{G}, K)^{\perp}$ si $\Lambda^{\perp}$ est un groupoïde] sera appelé *l'ensemble* (resp. *le groupoïde*) *de cohomologie d'ordre n de* K *vers* $\overline{G}$.

Soit $(C^{\cdot}, G)$ une espèce de morphismes. Pour tout $e \in C_0^{\cdot}$, soit $G(e)_c$ le groupoïde somme des centres des groupes $s.G(e)_{\gamma}.s$, où $s \in G(e)_0$. Alors $\overline{G}(e) = (G(e)_c, G(e)_c)$ est un groupoïde double.

DÉFINITION. — On appelle *groupoïde de cohomologie centrale d'ordre n de* (K) *vers* G le groupoïde $H^n(\overline{G}, K)$ et l'on pose

$$H_c^n(G, K) = H^n(\overline{G}, K).$$

2. ESPÈCES DE STRUCTURES DOMINÉES DANS $(p_{\mathfrak{Z}}, \mathfrak{Z})$. — Soit $\mathfrak{Z}$ la catégorie pleine des homomorphismes entre Z-modules libres associée à $\mathfrak{M}$ et soit $p_{\mathfrak{Z}}$ sa projection canonique vers $\mathfrak{M}$. Pour tout entier $n \geq 0$, soit $(C^{\cdot}, F_n)$ une espèce de structures dominée [2] dans $(p_{\mathfrak{Z}}, \mathfrak{Z})$ telle que $\alpha(F_n) = C^{\cdot}$. Soit $(C^{\cdot}, F_{-1})$ l'espèce de structures dominée dans $(p_{\mathfrak{Z}}, \mathfrak{Z})$ telle que

$$F_{-1}(e) = \{e\} \times Z \quad \text{si} \quad e \in C_0^{\cdot};$$
$$F_{-1}(f) = (F_{-1}(e'), \tilde{f}, F_{-1}(e)), \quad \text{où} \quad \tilde{f}(e, z) = (e', z) \quad \text{si } f \in C.$$

DÉFINITION. — On dira que $(L) = (F_{-1}, F_n, \partial_n)_{n \geq 0}$ est une *résolution libre de* Z *sur* $C^{\cdot}$ si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° $(C^{\cdot}, \partial_n)$ définit une application covariante de $(C^{\cdot}, F_n)$ vers $(C^{\cdot}, F_{n-1})$;

2° $L(e) = (F_{-1}(e), F_n(e), \partial_n/e)_{n \geq 0}$ est une résolution libre de $\{e\} \times Z$ pour tout $e \in C_0^{\cdot}$, où ∂_n/e désigne une restriction de ∂_n.

Soit (L) une résolution libre de Z sur $C^{\cdot}$. On obtient un complexe $\nu(L)$ d'espèces de morphismes en remplaçant $F_n(e)$ par le groupe sous-jacent à la structure de Z-module de $F_n(e)$.

DÉFINITION. — Si $(C^{\cdot}, \overline{G})$ est une espèce de structures dominée dans $(\overline{p}_{\mathfrak{F}}, \overline{\mathfrak{F}})$ (resp. espèce de morphismes), on appelle $H^n(\overline{G}, \nu(L))$ [resp. $H^n_c(\overline{G}, \nu(L))^1$] *l'ensemble de cohomologie* (resp. le *groupoïde de cohomologie centrale*) *d'ordre n de* (L) *vers* $\overline{G}$.

Soit $C^{\cdot}$ une catégorie, M une classe et b une application de M dans $C^{\cdot}_0$. Soit Z(M) le Z-module libre engendré par tous les couples $(f, m) \in C \times M$ tels que $\alpha(f) = b(m)$. Si $e \in C^{\cdot}_0$. soit $\overline{M}(e)$ le sous-module de Z(M) ayant pour éléments les $z = \sum_{i \leq n} k_i(f_i, m_i) \in Z(M)$ tels que $\beta(f_i) = e$ pour tout $i \leq n$. Posons $\overline{b}(z) = e$. Soit S la classe $\bigcup_{e \in C^{\cdot}_0} \overline{M}(e)$. La catégorie $C^{\cdot}$ opère sur S relativement à la loi de composition

$$(f, z) \to \sum_{i \leq n} k_i(f.f_i, m_i) \quad \text{si} \quad \overline{b}(z) = \alpha(f).$$

On identifiera l'élément $(b(m), m) \in S$ avec m, pour tout $m \in M$. La surjection $z \to fz$ si $z \in \overline{M}(\alpha(f))$ définit un homomorphisme $\overline{M}(f)$ du Z-module $\overline{M}(\alpha(f))$ dans $\overline{M}(\beta(f))$ et $(C^{\cdot}, \overline{M})$ est une espèce de structures dominée dans $(p_{\mathfrak{Z}}, \mathfrak{Z})$.

DÉFINITION. — On appellera $(C^{\cdot}, \overline{M})$ *l'espèce de structures libre engendrée par* $(C^{\cdot}, M, b)$.

3. RÉSOLUTION CANONIQUE D'UNE CATÉGORIE. — Soit $C^{\cdot}$ une catégorie.

DÉFINITION. — Si n est un entier ≥ 1, on appelle *n-simplexe de* $C^{\cdot}$ une suite $[f_n, \ldots, f_1, \alpha(f_1)]$, où $f_i \in C$ et $\alpha(f_{i+1}) = \beta(f_i)$ pour tout $i < n$.

Soit σ_n la classe des n-simplexes de $C^{\cdot}$ et soit b_n l'application $[f_n, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] \to \beta(f_n)$ de σ_n dans $C^{\cdot}_0$. Soient $\sigma_0 = C^{\cdot}_0$ et b_0 l'application identique de $C^{\cdot}_0$. Soit $(C^{\cdot}, \overline{K}_n)$ l'espèce de structures libre engendrée par $(C^{\cdot}, \sigma_n, b_n)$, pour tout entier $n \geq 0$, et soit $(C^{\cdot}, K_{-1})$ l'espèce de structures dominée dans $(p_{\mathfrak{Z}}, \mathfrak{Z})$ telle que $K_{-1}(e) = \{e\} \times Z$.

THÉORÈME. — *Il existe une résolution libre* $\overline{L}(C^{\cdot}) = (K_{-1}, \overline{K}_n, \overline{\partial}_n)_{n \geq 0}$ *de* Z *sur* $C^{\cdot}$ *telle que* $(C^{\cdot}, \overline{\partial}_n)$ *soit l'application covariante déterminée par l'application*

$$[f_n, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] \to \left\{ f_n[f_{n-1}, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] + \sum_{i<n} (-1)^{n-i}[f_n, \ldots, f_{i+1}.f_i, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] + (-1)^n[f_n, \ldots, f_2, \alpha(f_2)] \right\}$$

si $n > 1$, *par l'application* $[f, \alpha(f)] \to f\alpha(f) - \beta(f)$ *si* $n = 1$ *et par l'application* $e \to (e, 1)$ *si* $n = 0$.

La démonstration utilise le fait que l'application :

$$(e, 1) \to 1, \qquad fe \to [f, e] \qquad \text{et} \qquad f[f_n, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] \to [f, f_n, \ldots, f_1, \alpha(f_1)]$$

définit une homotopie contractante ([3]) de $\overline{L}(C^{\cdot})(e)$, pour tout $e \in C^{\cdot}_0$.

Pour tout $e \in C^{\cdot}_0$, soit $K^0_n(e)$ le sous-module de $\overline{K}_n(e)$ engendré par les n-simplexes dégénérés, c'est-à-dire tels que l'un des f_i soit une unité de $C^{\cdot}$. Soit $K_n(e)$ le module quotient de $\overline{K}_n(e)$ par $K^0_n(e)$.

Théorème. — *Il existe une résolution libre* $L(C^{\cdot}) = (K_{-1}, K_n, \partial_n)_{n \geq 0}$ *de* Z *sur* $C^{\cdot}$ *quotient de la résolution libre* $\overline{L}(C^{\cdot})$ (c'est-à-dire ∂_n est un homomorphisme quotient de $\overline{\partial}_n$ pour tout $n > 0$).

Définition. — On appellera $\overline{L}(C^{\cdot})$ [resp. $L(C^{\cdot})$] la *résolution* (resp. la résolution *normalisée*) *canonique de* $C^{\cdot}$.

4. Homologie et cohomologie simpliciale d'une catégorie $C^{\cdot}$.

Proposition. — *Soit* C_n *le* Z*-module libre engendré par* σ_n. *Alors* $(C_n, d_n)_{n \geq 0}$ *est un module différentiel gradué, où*

$$d_n[f_n, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] = \Big\{[f_{n-1}, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] + \sum_{i \leq n} (-1)^{n-i}[f_n, \ldots, f_{i+1}.f_i, \ldots, f_1, \alpha(f_1)] + (-1)^n[f_n, \ldots, f_2, \alpha(f_2)]\Big\}$$

si $n > 1$ *et* $d_1[f, \alpha(f)] = \beta(f) - \alpha(f)$.

Définition. — On appelle *homologie simpliciale de* $C^{\cdot}$ l'homologie du module différentiel gradué $(C_n, d_n)_{n \geq 0}$.

Soit $\mathcal{A}$ la catégorie des applications contravariantes entre espèces de morphismes.

Théorème. — *Il existe un foncteur* H^n_c *de* $\mathcal{A}$ *vers* $\mathcal{F}$ *tel que* $H^n_c(C^{\cdot}, G)$ *soit le groupoïde* $H^n_c(G, \nu(L(C^{\cdot})))^{\perp}$ *pour tout* $(C^{\cdot}, G) \in \mathcal{A}_0$.

Définition. — H^n_c sera appelé le *foncteur de cohomologie centrale d'ordre n de* $\mathcal{A}$ *vers* $\mathcal{F}$ et $H^n_c(C^{\cdot}, G)$ le *groupoïde de cohomologie centrale d'ordre n de* $C^{\cdot}$ *vers* G.

Exemples. — $H^1_c(C^{\cdot}, G)$ est le groupoïde des éléments inversibles de la catégorie de cohomologie centrale d'ordre 1 considérée dans ([1]). Si $C^{\cdot}$ est un groupe et $G(e)$ un groupe abélien, $H^n_c(C^{\cdot}, G)$ s'identifie au groupe de cohomologie usuel ([3]).

Remarque. — On obtient des notions d'homologie et de cohomologie cubiques pour $C^{\cdot}$ en remplaçant dans ce qui précède les n-simplexes par les éléments de la catégorie $C^{\boxed{n}}$ considérée dans ([4]).

Nous montrerons dans une autre Note comment H^2_c est H^3_c interviennent dans le problème d'extension des catégories et nous définirons un foncteur de cohomologie (non centrale) d'ordre n.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2461.

([2]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198, 1891 et 5031 et *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle*, Paris, V, 1963.

([3]) S. Mac Lane, *Homology*, Springer, 1963.

([4]) *Ann. Éc. Norm. sup.*, 80, 1963, p. 349-426.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes d'opérateurs reliés.*
Note (*) de M. **Robert Carroll**, transmise par M. Henri Villat.

On résout quelques équations du type $(L \otimes I)u + (I \otimes A)u = f$ sous des hypothèses naturelles dans l'étude des équations aux dérivées partielles.

Soient E et H deux espaces de Hilbert à base dénombrable avec $L : E \to E$ et $A : H \to H$ des opérateurs linéaires, fermés, d'ensembles de définition $D(L)$ et $D(A)$ denses dans E et H. D'abord on répond à une question posée dans ([1]); à cet effet on suppose encore les conditions de ([1]), à savoir : *a.* il existe dans $D(L) \cap D(L^*)$ [resp. dans $D(A) \cap D(A^*)$] une base orthonormale (e_i) [resp. (h_i)] définissant l'opérateur L [resp. A]; *b.* L et $A - c (c > 0)$ sont des opérateurs maximaux accrétifs [*voir* ([2])]. Soit G l'ensemble des sommes finies $\sum \alpha_{ij}(e_i \otimes h_j)$ avec produit scalaire naturel; le complété de G est noté $F = E \hat{\otimes}_\sigma H$ [*voir* ([1]); remarquons qu'on peut se dégager d'un choix des bases]. Soient

$$S = L \otimes I + I \otimes A \quad \text{et} \quad S' = L^* \otimes I + I \otimes A^*,$$

avec L_0, A_0, S_0, S'_0 les fermetures de $L \otimes I$, $I \otimes A$, S, S' dans F à partir de l'ensemble commun de définition G. Alors (S_0, S'_0) est un pair formellement adjoint au sens de Browder ([3]) et il a été démontré dans ([1]) que l'opérateur

$$\check{S}^* = (L_0^* + A_0^*)^*, \qquad D(\check{S}) = D(A_0^*) \cap D(L_0^*),$$

est une réalisation résoluble pour (S_0, S'_0) [*voir* ([3])] et que

$$\hat{S} \subset \check{S}^* \qquad (\hat{S} = L_0 + A_0,\ D(\hat{S}) = D(L_0) \cap D(A_0)).$$

On démontre maintenant le

Théorème 1. — *Soient remplies les hypothèses de* ([1]), *alors* $\bar{\hat{S}} = \check{S}^*$, *où* $\bar{\hat{S}}$ *est la fermeture de* $\hat{S}$.

La démonstration suit un procédé de ([1]), modifié convenablement. On cherche ensuite des conditions dans lesquelles $\hat{S} = \bar{\hat{S}}$. En supposant $L'_0 = L_0 + \lambda$, $A'_0 = A_0 - \lambda$ (λ petit), $D(A'_0) \subset D(A'^*_0)$, $D(L'_0) \subset D(L'^*_0)$, on trouve un groupe de propositions dont la conclusion est $\bar{\hat{S}} = \hat{S}$, grâce à l'équation

$$(1) \quad 4(\alpha u, \beta u) = ((\alpha + \alpha^*)u, (\beta + \beta^*)u) + ((\alpha - \alpha^*)u, (\beta - \beta^*)u) + ((\alpha + \alpha^*)u, (\beta - \beta^*)u) + ((\alpha - \alpha^*)u, (\beta + \beta^*)u) \quad (\alpha \sim L'_0, \beta \sim A'_0).$$

Il s'agit (par exemple) de faire des hypothèses entraînant l'inégalité

$$(2) \qquad 2\,\mathrm{Re}(L'_0 u, A'_0 u) \geq -\| L'_0 u \|^2 - (1 - \varepsilon) \| A'_0 u \|^2 - c_1 \| u \|^2$$

pour $u \in D(\hat{S})$. Un résultat plus précis peut être obtenu en généralisant un procédé de [4] (d'autres hypothèses plus faibles atteindront le même but).

THÉORÈME 2. — *Soient remplies les hypothèses de* [1] *avec* $D(A'_0) \subset D(A'^{*}_0)$, Λ^{-1} *normal*, $\| A_2 u \| \leq \beta \| A_1 u \|$ [pour $u \in D(A'_0)$], *où*

$$A_1 = \frac{1}{2}(A'_0 + A'^{*}_0), \qquad A_2 = \frac{1}{2}(A'_0 - A'^{*}_0) \qquad \text{et} \qquad \beta < 1.$$

Alors $\hat{S}$ *est fermé.*

On suppose maintenant que L et A sont maximaux accrétifs avec $l = L^{-1} \in \mathcal{L}(E)$ et $a = A^{-1} \in \mathcal{L}(H)$ et l'on définit $l_0 = L_0^{-1}$ et $a_0 = A_0^{-1}$. Soit $\mathfrak{A}$ l'algèbre de Banach commutative engendrée par a_0, l_0, et l'identité dans F. On note par $\sigma = \sigma(a_0, l_0) \subset \mathbf{C}^2$ le spectre conjoint de a_0 et l_0 [*cf.* [5], [6]] et par z_1, z_2 les variables spectrales associées à a_0 et l_0. Soit l'algèbre $\mathfrak{A}$ uniforme; ceci signifie que $\|x\| \leq \tilde{c} |\hat{x}|_\infty$ pour $x \in \mathfrak{A}$, où $\hat{x} \in \tilde{C}(\sigma) \subset C(\sigma)$, $\tilde{C}(\sigma)$ étant l'image de $\mathfrak{A}$ dans la théorie de Gelfand [*cf.* [5], [9]]. (On remarque que les résultats suivants peuvent être généralisés en remplaçant σ par un ensemble spectral Ξ, convexe par rapport aux polynomes, dans lequel $\mathrm{Re}(z_1) \geq 0$ et $\mathrm{Re}(z_2) \geq 0$, s'il y en a de tels Ξ; nous n'insistons pas ici sur ce cas.) On étend l'application de Gelfand Γ : $\tilde{C}(\sigma) \to \mathfrak{A}$ aux fonctions bornées de Baire $\tilde{M}(\sigma)$ provenant des suites bornées d'origine dans $\tilde{C}(\sigma)$; alors l'homomorphisme Γ applique $\tilde{M}(\sigma)$ dans $\mathcal{L}(F)$. Ceci résulte des propriétés d'une famille de mesures $\nu_{e,f}$ dans σ satisfaisant à $\int \hat{x}\, d\nu_{e,f} = (\Gamma \hat{x} e, f)$ pour $\hat{x} \in \tilde{C}(\sigma)$ [voir [5], [6]].

On admet que $g(z) = z_1 z_2 / (z_1 + z_2)$ soit bornée dans σ et alors si le point $p = (0, 0) \in \sigma$, il suit que $\chi_p \in \tilde{M}(\sigma)$. Dans ce cas, on démontre que $\nu_{e,f}(p) = 0$ pour toute mesure $\nu_{e,f}$. Donc, en définissant, pour chaque $z \in \sigma$ fixe, $g_0(z) = \lim\limits_{\varepsilon \to 0} z_1 z_2 / (z_1 + z_2 + \varepsilon)$, on peut identifier g avec $g_0 \in \tilde{M}(\sigma)$, $\langle \nu_{e,f} \rangle$ presque partout ($\langle \nu_{e,f} \rangle$ indique la variation totale).

THÉORÈME 3. — *Soit* $\mathfrak{A}$ *uniforme et* $g(z)$ *bornée, alors il existe* $\mathcal{G} = \Gamma g_0 \in \mathcal{L}(F)$ *tel que* $\mathcal{G} \bar{\hat{S}} = I$.

On peut donner des conditions naturelles pour lesquelles g soit bornée. Par exemple, si $\mathrm{Re}(\lambda) > 0$ ou $\mathrm{Re}(\mu) > 0$ strictement dans σ ou bien si $sp(\Lambda_0)$ se trouve dans un secteur $\mathrm{Re}(\lambda) \geq 0$, $|\mathrm{Im}(\lambda)| \leq c_2 \mathrm{Re}(\lambda)$, il résulte que g est bornée ($\lambda = 1/z_1$, $\mu = 1/z_2$). Cependant, il ne semble pas que $\hat{S}$ soit toujours fermé, même sous les hypothèses de [1], et nous rencontrons ici une remarque quelque peu optimiste à ce sujet dans [[7], [8]]. On note en passant qu'on peut supprimer la condition $\tilde{c} = 1$ et les hypothèses sur $\tilde{C}(\tilde{\sigma})$ ou χ_Ξ dans le théorème 2 de [5]; pour les détails, *voir* [6],

Enfin on reprend l'analyse de (7) pour le cas où $\hat{S}$ est fermé et donc appliqué $D(\hat{S})$ sur F sous les hypothèses de (1). On pose

$$F_0 = D(S_0), \qquad \hat{F} = D(\hat{S}), \qquad F_1 = D(S_0'^{*})$$

(avec la topologie du graphe),

$$R_0 = R(S_0), \qquad F = R_0 \oplus \tilde{F} \quad \text{et} \quad \hat{F} = F_0 + \tilde{\Gamma}, \quad \text{où } \tilde{\Gamma} = \hat{S}^{-1}(\tilde{F}).$$

Soit J le projecteur orthogonal $J : F_1 \to \hat{F}$. On écrit $u_1 = \hat{S}^{-1}(\hat{S}u_1) = Ju_1$ pour $u_1 \in \hat{F}$ et en supposant que $\hat{S}^{-1}$ possède un noyau $\mathcal{G}$ il suit que $(\hat{S}u_1, \mathcal{G}(t, .))_F = (u_1, J\mathcal{H}(t, .))_{F_1}$, où $\mathcal{H}$ est un noyau reproduisant pour F_1 (E et H sont ici les espaces de fonctions convenables). Si $\check{S}$ est fermé, on a $\check{S} = \hat{S}^*$ [on suppose (*a*) et (*b*) ci-dessus] et alors on trouve l'équation $\check{S}(\mathcal{G} - \hat{S}J\mathcal{H}) = J\mathcal{H}$ ou bien $\mathcal{G} = (\check{S}^{-1} + \hat{S})\hat{\mathcal{H}}$, où $\hat{\mathcal{H}} = J\mathcal{H}$. Cette équation aboutit à des formules pratiques dans certains cas. Par exemple, prenons $E = L^2_\mu$ comme dans (1) et soit $Lu = du/dt$, $u(0) = 0$. On trouve alors les équations (formelles) dans $\mathcal{D}'(H)$ pour $\hat{\mathcal{H}}(t, \xi)$ et $\mathcal{G}(t, \xi)$ et si quelques hypothèses techniques (d'une sorte réaliste) se trouvent remplies, alors il résulte qu'on peut construire explicitement $\mathcal{G}$ et $\hat{\mathcal{H}}$ comme il est exigé. La théorie de (7) (et quelques variantes) peut être énoncée dans un contexte plus général d'après (9); les détails seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) R. CARROLL, *Math. Ann.*, 151, 1963, p. 272-282.
(2) R. PHILLIPS, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 90, 1959, p. 193-254.
(3) F. BROWDER, *Math. Ann.*, 138, 1959, p. 55-79.
(4) J. LIONS, *Équations différentielles-opérationnelles et problèmes aux limites*, Springer, Berlin, 1961.
(5) R. CARROLL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1663.
(6) R. CARROLL, à paraître.
(7) R. CARROLL, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 15, 1964, p. 225-230.
(8) R. CARROLL, *Amer. Math. Soc.*, 11, 1964, p. 468.
(9) L. SCHWARTZ, *Sém. Bourbaki*, 1961-1962, n° 238.

(*University of Illinois, Urbana, Illinois.*)

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la diffraction de la houle par une jetée.*
Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est intéressant de transposer, dans le domaine de l'Hydrodynamique [1], la solution d'un problème déjà résolu en Électromagnétisme, en assimilant la diffraction de la houle par une jetée à la diffraction d'une onde électromagnétique plane par un demi-plan parfaitement réflecteur dont l'arête est parallèle au plan d'onde. On suppose essentiellement que la houle est un phénomène linéaire, à variation sinusoïdale, dans le temps et dans l'espace [2]. Le problème électromagnétique, relatif à la diffraction du demi-plan, a été résolu par Sommerfeld [4], après une longue discussion avec Henri Poincaré [3]; la solution fait appel à la méthode des feuillets plans superposés de Riemann. Le résultat a été retrouvé par une autre méthode, en partant d'un cylindre parabolique dont on fait tendre le paramètre vers zéro, pour obtenir, à la limite, un demi-plan [[5], [6]]. On peut également considérer une onde incidente cylindrique [7].

Admettant que la houle dépende d'un potentiel des vitesses $\psi(x, y, z)$, tel que la vitesse en tout point du liquide soit égale à $\vec{v} = e^{i\omega t}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\psi$, on trouve que la fonction $\psi(x, y, z)$ vérifie l'équation de Laplace :

$$\Delta\psi = 0. \tag{1}$$

Exprimant l'équation (1) en coordonnées du cylindre parabolique :

$$x = \xi\eta, \quad y = \frac{1}{2}(\eta^2 - \xi^2), \quad z = z, \tag{2}$$

η variant de 0 à $+\infty$, avec $\xi\eta \geq 0$. Les courbes $\eta = \text{Cte}$ et $|\xi| = \text{Cte}$ sont deux familles de paraboles confocales, de courbures opposées, ayant toutes pour foyer l'origine, et formant, avec les plans $z = \text{Cte}$, un système triple orthogonal. L'équation (1) devient

$$\frac{1}{\xi^2 + \eta^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\eta^2}\right) + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = 0. \tag{3}$$

On recherche une solution à variables séparées de la forme

$$\psi(\xi, \eta, \zeta) = f(\xi)\, g(\eta)\, h(z); \tag{4}$$

il vient

$$\frac{1}{\xi^2 + \eta^2}\left[\frac{f''(\xi)}{f(\xi)} + \frac{g''(\eta)}{g(\eta)}\right] = -\frac{h''(z)}{h(z)} = -k^2, \tag{5}$$

k étant une constante arbitraire réelle.

Le potentiel des vitesses primaires, dû à l'onde incidente, prend la forme

$$\psi_p = \text{ch}\, k(z + h)\, e^{-ik(x\sin\theta - y\cos\theta)} \quad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right), \tag{6}$$

h étant la profondeur de la mer et θ l'angle que fait la normale à l'onde avec l'axe Oy.

Appliquant la formule de Mehler :

$$(7)\quad (1-a^2)^{-\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{2xya-(x^2+y^2)a^2}{1-a^2}\right]=\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{a}{2}\right)^n n!\,U_n(x)\,U_n(y)\qquad(|a|<1),$$

avec

$$(8)\quad U_n(z)=\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{(0+)} e^{-t^2+2zt}t^{-n-1}\,dt,$$

nous mettons le potentiel des vitesses primaire sous la forme

$$(9)\quad \psi_p=\operatorname{ch}k(z+h)\,e^{iky}\operatorname{séc}\frac{\theta}{2}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n e^{in\frac{\pi}{2}}\left(\frac{w}{2}\right)^n n!\,U_n(z_1)\,U_n(z_2),$$

avec

$$(10)\quad z_1=e^{i\frac{\pi}{4}}\xi\sqrt{k},\qquad z_2=e^{-i\frac{\pi}{4}}\eta\sqrt{k},\qquad w=\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}.$$

Le demi-plan réflecteur est défini par $\eta=0$, ou $z_2=0$.

Pour le potentiel des vitesses secondaire ψ_s, dû au rayonnement de l'obstacle, nous trouvons des solutions particulières de la forme

$$(11)\quad e^{-\frac{z_1^2}{2}}U_n(z_1)\,e^{-\frac{z_2^2}{2}}W_n(z_2),$$

avec

$$(12)\quad W_n(z)=-\frac{2^n}{n!\sqrt{\pi}}e^{z^2}\int_0^{+\infty}e^{-t^2-2itz}\,t^n\,dt.$$

$U_n(z)$ et $W_n(z)$ satisfont à l'équation différentielle

$$(13)\quad T''_n(z)-2zT'_n(z)+2nT_n(z)=0.$$

Mettons le potentiel des vitesses secondaires sous la forme

$$(14)\quad \psi_s=\operatorname{ch}(z+h)\,e^{iky}\sum_{n=0}^{\infty}a_nU_n(z_1)\,W_n(z_2).$$

Exprimons la condition aux limites suivant laquelle la composante normale de la vitesse est nulle le long du demi-plan, défini par $z_2=0$:

$$(15)\quad \left[\frac{\partial}{\partial z_1}(\psi_p+\psi_s)\right]_{z_2=0}=0;$$

nous trouvons

$$(16)\quad \psi_s=-e^{iky}\operatorname{séc}\frac{\theta}{2}\operatorname{ch}k(z+h)\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n e^{in\frac{\pi}{2}}\left(\frac{w}{2}\right)^n n!\,U_n(z_1)\,W_n(z_2)\frac{U_n(0)}{W_n(0)}.$$

Un calcul facile, quoique assez long, conduit à l'expression du potentiel des vitesses total, qui est aussi celle de la hauteur de la houle :

$$(17)\quad \psi=\operatorname{ch}k(z+h)\left\{e^{ikr\sin(\varphi-\theta)}\int_{-\infty}^{T_1}e^{-it^2}\,dt+e^{ikr\sin(\varphi+\theta)}\int_{T_2}^{+\infty}e^{-it^2}\,dt\right\},$$

T_1 et T_2 étant définis par

(18) $$T_1 = \sqrt{2kr}\sin\left(\frac{\varphi-\theta}{2}+\frac{\pi}{4}\right),$$

(19) $$T_2 = \sqrt{2kr}\sin\left(\frac{\varphi+\theta}{2}+\frac{\pi}{4}\right),$$

en coordonnées polaires (r, φ), telles que $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$, le demi-plan étant défini par $x = 0$, $y \leqq 0$.

Rappelons que θ est l'angle que fait la normale à l'onde plane incidente avec l'axe Oy, compté positivement dans le sens direct.

C'est le résultat de Sommerfeld, retrouvé par une méthode toute différente, et appliqué au cas de la houle, supposée linéaire et sinusoïdale. La validité du développement qui précède repose sur l'observation des conditions aux limites, qui assure l'unicité de la solution ([8]). On peut appliquer la formule (17) à la diffraction de la houle par une jetée étroite et longue par rapport à la longueur d'onde de la houle.

Le texte complet de cette étude paraîtra prochainement dans les *Cahiers océanographiques*.

([1]) LAMB, *Hydrodynamics*, 6e éd., 1932, p. 538-541.
([2]) H. LACOMBE, *Note sur la diffraction de la houle en incidence normale* (*Annales hydrographiques*, 1949); *Diffraction de la houle en incidence oblique* (*Ibid.*, 1952).
([3]) H. POINCARÉ, *Acta mathematica*, 16, 1892, p. 297 et 20, 1897, p. 313.
([4]) A. SOMMERFELD, *Math. Ann.*, 45, 1894, p. 263; *Gött. Nachr.*, 1895, p. 267; *Math. Ann.*, 47, 1896, p. 317; *Proc. London Math. Soc.*, 28, 1897, p. 395; *Z. Math. und Phys.*, 46, 1901, p. 11; FRANK et VON MISES, *Die differential-und Integralgleichungen der Mechanik und Physik*, 2e éd., 1935, p. 808.
([5]) P. S. EPSTEIN, *Encyklopädie der math. Wiss.*, V, Physik, 3e partie, 1909-1926, p. 491-511.
([6]) S. O. RICE, *Bell Syst. Techn. J.*, 33, 1954, p. 417-504.
([7]) L. ROBIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2385 et 255, 1962, p. 2730.
([8]) L. ROBIN, *Diffraction par un obstacle s'étendant à l'infini. Étude de l'existence et de l'unicité de la solution*; 14e Assemblée générale de l'Union internationale de Radioélectricité scientifique (U. R. S. I.), Tokyo, septembre 1963.

MAGNÉTISME. — *Effet d'une induction magnétique sur le potentiel de sortie des métaux.* Note de M. **Roger Bedos**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié l'influence d'une induction magnétique sur le potentiel de sortie de quelques métaux : fer, cuivre et indium.

Ce travail a été effectué au moyen d'une cellule photoélectrique expérimentale dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

La photocathode verticale est constituée par une lame de quartz transparente sur laquelle on dépose par projection thermique le métal à étudier; ce procédé permet d'obtenir un métal exempt d'impuretés. L'homogénéité de la couche est assurée grâce au dispositif de projection décrit par Garron et Liberman (1). Le faisceau de lumière naturelle est normal à la cathode.

Une anode cylindrique fermée à ses extrémités entoure complètement la cathode.

Un électroaimant, situé à l'intérieur du cylindre anodique, est disposé de telle façon que l'axe de ses pièces polaires soit normal à la surface de la cathode. Les pièces polaires sont percées pour laisser passer les flux lumineux incident et transmis.

L'ensemble du montage est contenu dans l'enceinte à vide utilisée pour la projection thermique, ce qui permet d'étudier la photocathode sous la pression même où elle a été préparée (quelques 10^{-6} torr).

Toutes les parties métalliques de l'électroaimant sont réunies électriquement à l'anode et maintenues au potentiel zéro.

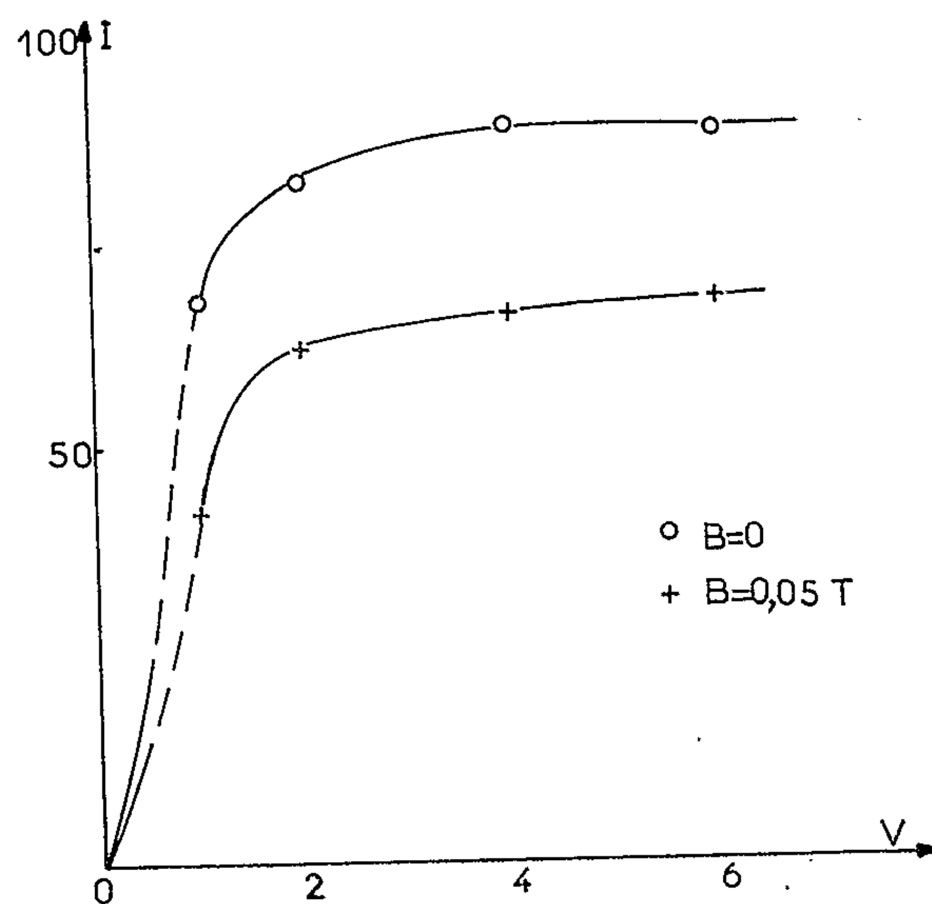


Fig. 1. — Caractéristique courant-tension dans le cas de l'indium, effet de l'induction magnétique appliquée.
L'intensité est exprimée en 10^{-11} A, la tension en volts.

Le courant photoélectrique est mesuré au moyen d'un picoampèremètre (sensibilité : 10^{-14} A) connecté entre la photocathode et la masse à travers la source de polarisation. Les flux lumineux sont déterminés au moyen d'une cellule photoélectrique extérieure à l'enceinte et préalablement étalonnée.

Nous avons, d'autre part, vérifié que l'induction obtenue est homogène à 1 % près sur toute la surface utile de la cathode, les données géométriques limitant à 5.10^{-2} tesla l'induction maximale disponible à ce niveau.

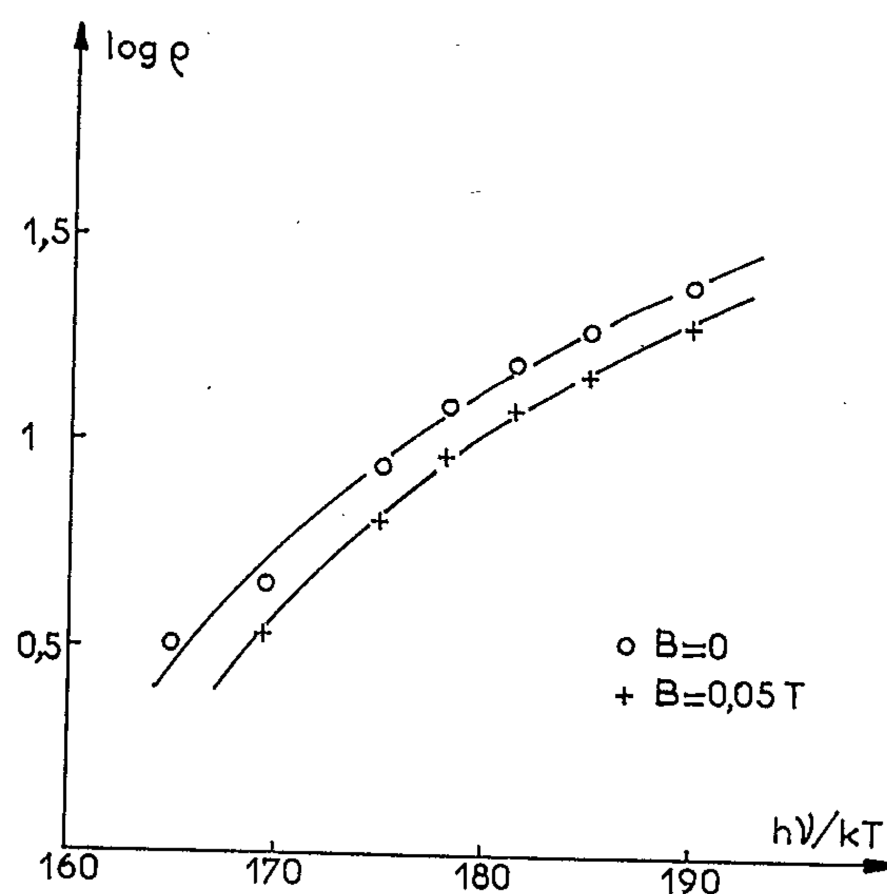


Fig. 2. — Fonction de Fowler dans le cas de l'indium.
Effet de l'induction magnétique sur le rendement photoélectrique ρ.

La détermination du potentiel de sortie du métal étudié a été réalisée à partir des équations de Fowler (2), au moyen d'un perfectionnement original de sa méthode graphique, permettant la mesure de faibles variations du potentiel de sortie.

Les équations de Fowler faisant intervenir les courants de saturation, nous avons utilisé des tensions de polarisation telles que, dans tous les cas, nous puissions recueillir l'ensemble des photoélectrons émis. Comme le montre la figure 1, ces tensions restent relativement faibles par suite de la géométrie du montage. De plus, la figure 2 permet de se rendre compte du bon accord qui existe entre la courbe théorique de Fowler et les points expérimentaux.

Nos mesures ont porté sur des métaux qu'on pouvait considérer comme étant à l'état massif du point de vue de leurs propriétés optiques et photoélectriques.

Dans le cas du fer, on a pu constater une très légère variation du potentiel de sortie avec le champ appliqué, de l'ordre de grandeur de celle signalée par Loughridge et Olson [(3), (4), (5)].

Nous avons étendu ces mesures à des métaux non ferromagnétiques. Si, dans le cas du cuivre, l'effet reste négligeable et inférieur à la précision des mesures dans le domaine des inductions utilisées, au contraire dans le cas de l'indium nous avons pu mettre en évidence un accroissement du potentiel de sortie nettement plus important que dans le cas du fer.

Dans les conditions de notre expérience et pour l'indium, les principales caractéristiques de cet effet sont les suivantes :

— L'accroissement du potentiel de sortie dépend de l'intensité du champ d'induction, mais ne dépend pas du sens de celui-ci; cet effet cesse avec le champ.

— Quantitativement la variation est importante puisque le potentiel de sortie passe de 3,85 à $3{,}94 \pm 0{,}01$ V, lorsque l'induction varie de 0 à 5.10^{-2} tesla.

— Le coefficient de photoexcitation ne varie pas de façon appréciable, à la précision des mesures.

Nous nous proposons de donner prochainement une explication théorique à ce phénomène.

(1) R. Garron et M. Liberman, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 583.
(2) R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.
(3) D. H. Loughrigde et N. K. Olson, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 389.
(4) D. H. Loughrigde et N. K. Olson, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 239.
(5) N. K. Olson, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 210.

(Laboratoire de Physique expérimentale de la Faculté des Sciences de Marseille.)

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la susceptibilité magnétique du gallate d'erbium entre 4 et 1500°K.* Note de MM. **Yves Ayant**, **Jean Rosset** et Mme **Madeleine Veyssié**, transmise par M. Louis Néel.

Un modèle électrostatique du potentiel cristallin auquel est soumis l'ion erbium dans le gallate d'erbium a été récemment proposé.
L'hamiltonien cristallin correspondant

$$\mathcal{H}_c = A\left[x\left(\frac{O_4^0}{F_4} + \frac{5}{\sqrt{2}}\frac{O_4^4}{F_4}\right) + (1-|x|)\left(\frac{O_6^0}{F6} - \frac{21}{\sqrt{2}}\frac{O_6^4}{F6}\right)\right]$$

nous a permis de calculer la susceptibilité du gallate d'erbium.
Nous avons trouvé un excellent accord avec les données expérimentales.

Des études spectroscopiques du gallate d'erbium à structure grenat permettent de déterminer l'effet du champ cristallin sur l'ion Er^{+3} et, en conséquence, de prévoir le comportement magnétique de ce corps.

Tinkham et coll. [1], en effet, par des mesures d'absorption dans l'infrarouge très lointain, ont déterminé la position des quatre sous-niveaux inférieurs du multiplet fondamental $^4I_{15/2}$ (*fig.* 1). Par ailleurs, une étude des multiplets supérieurs [2] a montré qu'on pouvait rendre compte de façon satisfaisante des spectres observés à l'aide d'un halmitonien de couplage cristallin non cubique [3] que nous écrivons

$$\mathcal{H}_c = A\left[x\left(\frac{O_4^0}{F_4} + \frac{5}{\sqrt{2}}\frac{O_4^4}{F_4}\right) + (1-|x|)\left(\frac{O_6^0}{F6} - \frac{21}{\sqrt{2}}\frac{O_6^4}{F_6}\right)\right]. \tag{1}$$

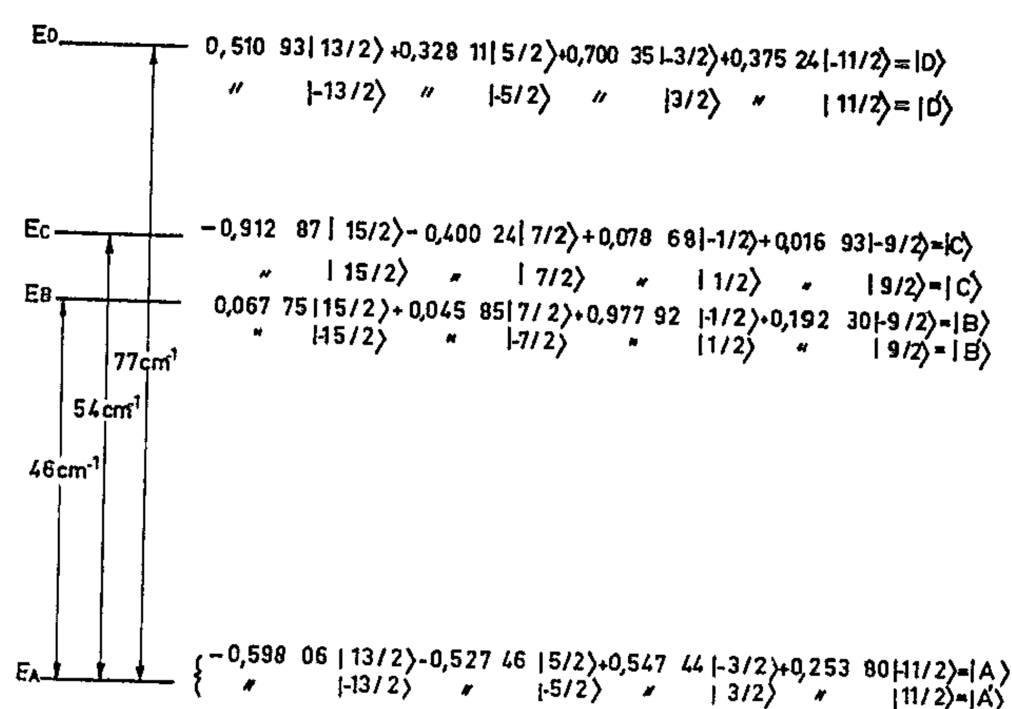


Fig. 1. — Position des quatre plus bas niveaux de l'ion E^{3+} dans le gallate d'erbium et vecteurs propres associés.

Les valeurs propres de $\mathcal{H}_c/A$ en fonction de x sont données pour $J = 15/2$ (*fig.* 2). Les résultats expérimentaux relatifs aux états excités conduisent à prendre, pour le fondamental, A positif et x voisin de $-0,4$. On trouve ainsi, conformément à (1), quatre sous-niveaux inférieurs

proches les uns des autres, et l'on prévoit un autre groupe de quatre niveaux, la distance moyenne ΔE des deux groupes étant de l'ordre de 400 cm^{-1}.

Les vecteurs propres de $\mathcal{H}_c$ pour $x = -0,4$ sont donnés sur la figure 1.

On peut alors calculer la susceptibilité, selon la direction Oz par exemple, en utilisant l'expression obtenue par Van Vleck :

$$\chi_z = \frac{M_z}{H} = Z^{-1} \sum_{i,m} [\beta \,|\langle i, m \,|\, M_z \,|\, i, m \rangle|^2 + A_{i,m}]\, e^{-\beta E_i},$$

avec

$$(2) \qquad Z = \sum_{i,m} e^{-\beta E_i} \qquad \text{et} \qquad A_{i,m} = 2 \sum_{\substack{i' \neq i \\ m'}} \frac{|\langle i', m' \,|\, M_z \,|\, i, m \rangle|^2}{E_{i'} - E_i},$$

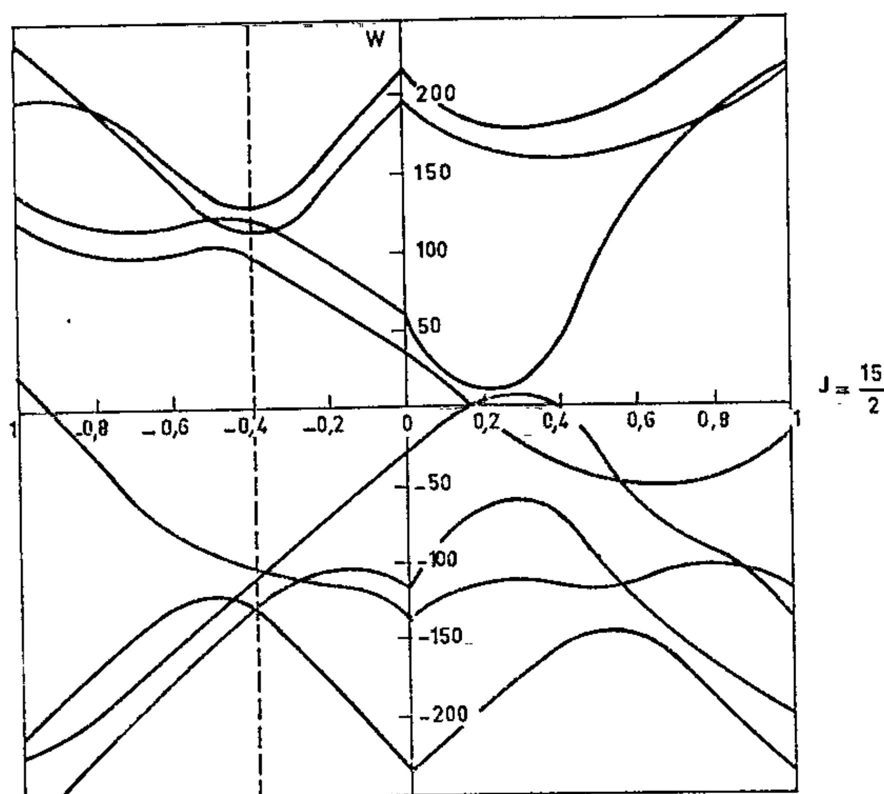


Fig. 2.

où les E_i désignent les valeurs propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}_c$, les fonctions propres $|\, i, m \rangle$ les états propres correspondants (l'indice supplémentaire m étant introduit pour tenir compte d'une dégénérescence éventuelle du niveau E_i); M_z est la composante selon Oz du moment magnétique considéré (ici $M_z = g_J \mu_B J_z$ avec $g_J = 6/5$).

Il faut, en fait, tenir compte de ce qu'on a affaire à une poudre si bien que le χ observé est $\chi = (\chi_z + \chi_x + \chi_y)/3 = (\chi_z + 2\chi_x)/3$ (puisque $\chi_x = \chi_y$).

1. *Interprétation de la susceptibilité pour* $T < 80$°K. — Il suffit de tenir compte des quatre plus bas niveaux E_A, E_B, E_C et E_D.

Nous avons bâti, dans la base des états propres de $\mathcal{H}_c$ (pour $x = -0,4$), la représentative de J_z; par ailleurs les énergies $E_B - E_A$, etc. que nous avons adoptées ne sont pas les valeurs propres de $\mathcal{H}_c$ mais les valeurs expérimentales (*fig.* 1).

Les expérimentateurs nous ayant fourni [(3), (4)] la courbe $\chi T = f(T)$ relative à $\mathcal{N}$ ions Er^{3+}, nous avons calculé l'expression

(4) $$\chi_{at} T = \left(\frac{\mathcal{N}(\chi_z + 2\chi_x)}{3} T \right)$$

Nous avons trouvé

(5) $$\chi_{at} T = \frac{1}{8} \frac{36}{25} \frac{1}{Z} \Big[46,7906 + 1,4742\,T + (61,1400 + 1,2905\,T)\, e^{-\frac{66}{T}} + (92,6533 - 0,1603\,T)\, e^{-\frac{79}{T}} + (31,6513 - 2,6152\,T)\, e^{-\frac{109}{T}} \Big].$$

Les résultats numériques sont les suivants :

TABLEAU I.

T°K.........	0	10	20	30	40	50	60	70	80	200	300
χ_{at}T.........	4,21	5,54	6,88	7,82	8,67	9,096	9,36	9,51	9,61	9,90	9,91

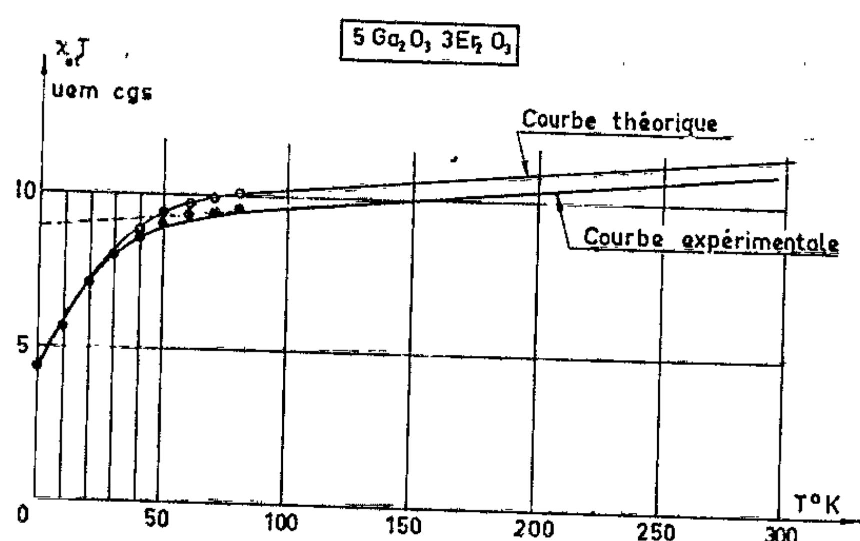


Fig. 3.

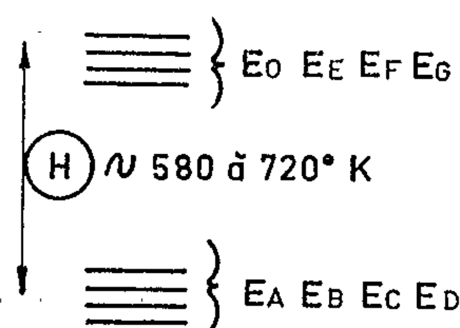


Fig. 4.

Ces résultats, confrontés avec la courbe expérimentale (*fig.* 3) montrent l'excellent accord de la théorie avec l'expérience dans la zone de 0 à 80°K.

2. *Interprétation de la susceptibilité pour* 80 < T < 300°K. — Le tableau précédent montre que, sans l'intervention des niveaux supérieurs, la valeur de χ_{at}T tendrait rapidement vers 9,9 alors que la courbe expérimentale de la figure 3 se présente, pour T > 80°K, comme une droite de pente égale à $0,62 \cdot 10^{-2}$.

C'est qu'en effet, pour T > 80°K, le paramagnétisme constant des quatre niveaux supérieurs E_E, E_F, E_G, E_H intervient.

Ce paramagnétisme constant se calcule aisément

(6) $$\chi_{P.C.} = \frac{\mathcal{N}\mu_B^2}{3k} \frac{1}{8} \frac{36}{25} \frac{(\mathcal{M}_{AB})_z + 2(\mathcal{M}_{AB})_x}{\Delta E},$$

où $(\mathcal{M}_{AB})_z$ est la somme des carrés de tous les éléments de la représentative de J_z entre les quatre niveaux inférieurs et les quatre niveaux supérieurs et $(\mathcal{M}_{AB})_x$ la même somme, mais relative à la représentative de J_x.

ΔE représente l'écart moyen entre les quatre niveaux inférieurs et les quatre niveaux supérieurs et peut être raisonnablement estimé

à 400 cm^{-1}, soit 580° K. Nous avons trouvé $(\mathfrak{M}_{AB})_z + 2 (\mathfrak{M}_{AB})_x = 65$ et déduit $\chi_{P.C.} \cong 0{,}51 \cdot 10^{-2}$. La courbe en traits discontinus de la figure 3 a été obtenue en ajoutant aux résultats du tableau I la correction de paramagnétisme constant.

L'accord entre la théorie et l'expérience demeure très correct.

3. *Susceptibilité pour* $300 < T < 1500$°K. — Nous pouvons considérer que nous avons affaire à deux groupes de niveaux distants de 400 à 500 cm^{-1} (soit de $\Theta = 580$ à 720°K) (*fig.* 4).

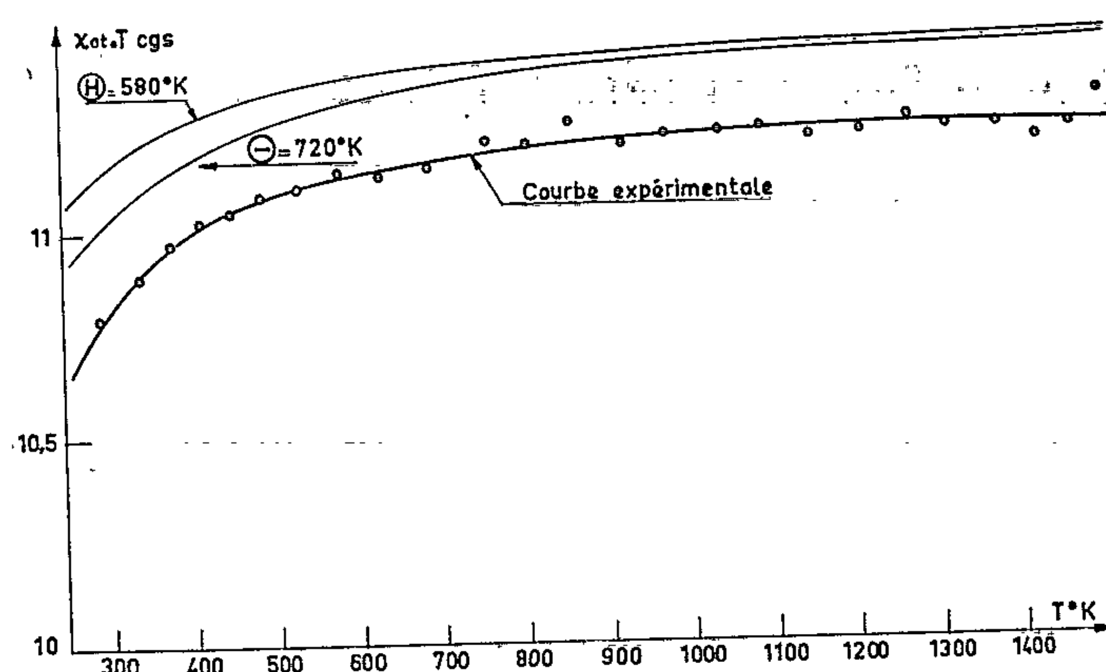


Fig. 5.

La formule théorique donnant la susceptibilité est alors

$$\chi_{at} T = \frac{\mathfrak{N} \mu_B^2}{3k} \frac{1}{Z} g_J^2 \left[\left\{ (\mathfrak{M}_{AA})_z + 2 (\mathfrak{M}_{AA})_x + 2T \frac{(\mathfrak{M}_{AB})_z + (\mathfrak{M}_{AB})_x}{\Theta} \right\} + \left\{ (\mathfrak{M}_{BB})_z + (\mathfrak{M}_{BB})_x - 2T \frac{(\mathfrak{M}_{AB})_z + 2 (\mathfrak{M}_{AB})_x}{\Theta} \right\} e^{-\frac{\Theta}{T}} \right].$$

$(\mathfrak{M}_{AA})_z$ représente la somme des carrés des éléments de la représentative de J_z relative aux quatre niveaux inférieurs; $(\mathfrak{M}_{AA})_x$ la même somme, mais relative à la représentative de J_x. $(\mathfrak{M}_{BB})_z$ et $(\mathfrak{M}_{BB})_x$ représentent respectivement la somme des carrés des éléments de la représentative de J_z et J_x, relative aux quatre niveaux supérieurs.

Finalement, nous avons trouvé

$$\chi T = 1{,}125 \cdot 10^{-2} \left[990 + 260 \frac{T}{\Theta} \operatorname{th} \left(\frac{\Theta}{2T} \right) \right]. \tag{7}$$

Nous avons (*fig.* 5) comparé le χT expérimental fourni par Pauthenet et Aléonard avec le χT obtenu ci-dessus en prenant successivement $\Theta = 580$°K et $\Theta = 720$°K. Là encore, l'accord est excellent (meilleur que 2 %).

(1) A. J. Sievers et Tinkham, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1995.
(2) J. Verdone, M. Veyssié et B. Dreyfus (à paraître).
(3) J. Thomas, *Thèse*, Grenoble, 1962.
(4) R. Aléonard et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2727.

(*Institut Fourier, Grenoble.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Diffraction de Fresnel par le bord d'un écran : cas des images filtrées en microscopie électronique.* Note de MM. **Raymond Castaing** et **Lucien Henry**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les franges de diffraction de Fresnel, observées sur le bord d'un écran par défaut de mise au point en microscopie électronique, apparaissent également sur les images filtrées formées à l'aide des électrons qui ont subi une certaine perte d'énergie à la traversée d'une préparation.

L'utilisation d'un filtre de vitesses « passe-bande » à système dispersif magnétique permet la formation d'images à l'aide d'électrons dont l'énergie est située dans une bande choisie [(1), (2)]. En particulier, des « images sans perte » ou des « images de pertes » peuvent être obtenues lorsque seuls des électrons qui n'ont pas perdu d'énergie, ou seuls ceux qui ont perdu une certaine énergie à la traversée de l'échantillon observé, participent à la formation de l'image.

On retrouve sans difficulté sur les images filtrées sans pertes les phénomènes classiques de diffraction de Fresnel qu'on observe par une légère défocalisation sur le bord d'un écran opaque ou semi-opaque. Il en est de même pour les images filtrées avec pertes lorsque l'écran opaque précède l'échantillon à travers lequel les électrons utilisés pour la formation de l'image ont subi une perte d'énergie caractéristique. L'existence dans ce cas d'une figure de diffraction s'explique si l'on considère que le faisceau d'éclairage, occulté par l'écran, y donne naissance à un système de franges dont l'aspect n'est pas modifié par le ralentissement ultérieur subi par les électrons à la traversée de l'échantillon, ce ralentissement ayant lieu sans déviation notable.

Par contre, dans le cas des figures 1 *a*, 1 *b* et 1 *c*, qui correspondent à des images filtrées avec la perte 14,6 eV caractéristique de l'aluminium (E = 100 kV), l'écran constitué par du noir de carbone est placé sous une couche mince d'aluminium : le faisceau est d'abord ralenti par l'aluminium puis occulté par l'écran.

Ces figures correspondent respectivement à une sous-focalisation, à la focalisation exacte et à une sur-focalisation et l'on pourrait s'étonner que les franges de Fresnel apparaissent sur les bords du carbone bien que la source réelle du rayonnement ralenti (qui est constitué par la couche mince d'aluminium) soit très large et située au voisinage immédiat de l'écran. Mais en fait le ralentissement des électrons a lieu sans déviation notable, et le faisceau ralenti conserve une *cohérence spatiale* suffisante pour donner naissance à des phénomènes de diffraction de Fresnel bien visibles sur le bord du noir de carbone.

La situation n'est plus la même lorsqu'il s'agit du bord d'un trou dans la couche d'aluminium. Watanabe et Uyeda (3) ne purent, dans ce cas,

observer de franges de diffraction de Fresnel et ils en conclurent que ces franges n'existent pas (« The inelastically scattered electrons do not produce the Fresnel fringes »). Il est de fait que l'écran est alors découpé dans la source elle-même du rayonnement « ralenti »; faut-il en conclure que les franges ne peuvent exister puisqu'on ne saurait observer le diagramme de diffraction de la source ? Une telle affirmation reviendrait cependant à nier toute cohérence dans le phénomène de diffusion inélastique du faisceau par un échantillon.



Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*.

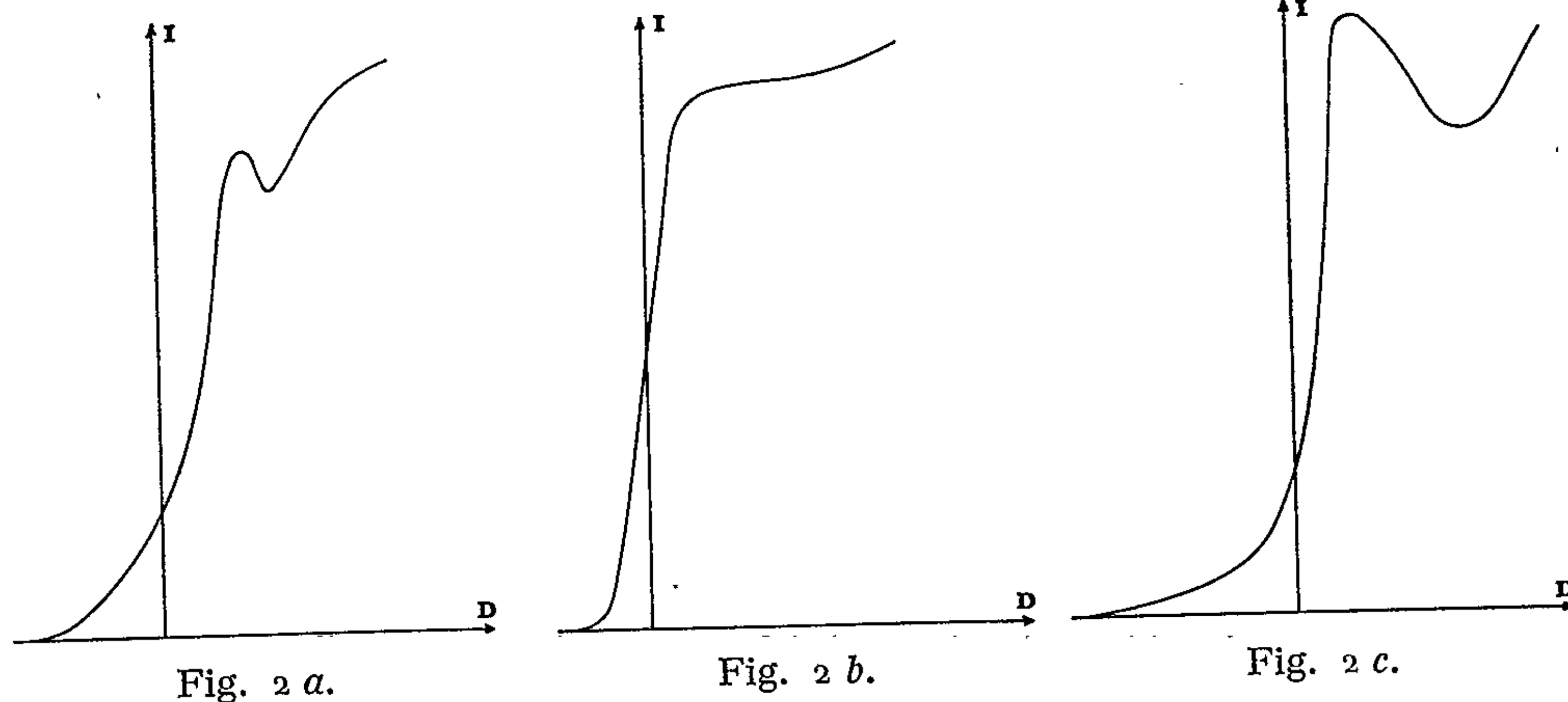


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*. Fig. 2 *c*.

Fig. 1. — Noir de carbone déposé sous une feuille d'aluminium percée d'un trou. Images filtrées.

Fig. 2. — Relevés densitométriques sur le bord du trou (flèche).

En fait, les franges existent bien sur le bord du trou, mais elles ne se trouvent pas là où l'on a coutume de les observer de façon courante. En ce qui concerne l'image avec pertes, le trou dans l'échantillon se comporte en effet comme un écran parfaitement opaque et nous ne devons pas nous attendre à observer de franges dans l'ombre géométrique d'un tel écran parfait, c'est-à-dire dans l'intérieur du trou. Nous ne pouvons espérer en

trouver qu'à l'extérieur de l'ombre géométrique du trou, c'est-à-dire au voisinage immédiat de ses bords, mais *à l'intérieur de l'image de l'échantillon*. Ces franges apparaissent bien sur nos clichés; toutefois, leur contraste est en général trop faible pour la reproduction, sauf lorsque le faisceau d'éclairement de l'objet est issu d'une source de dimension suffisamment faible (cohérence géométrique).

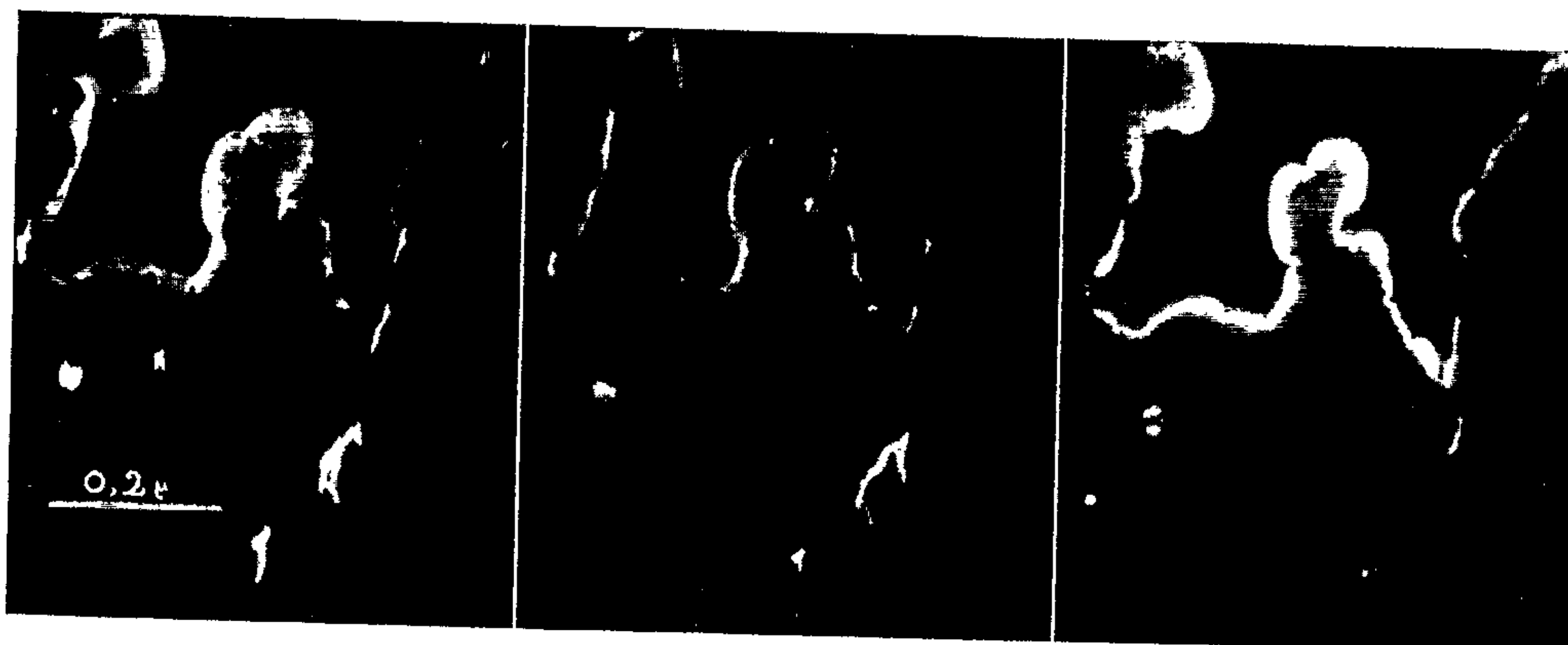


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*. Fig. 3 *c*.

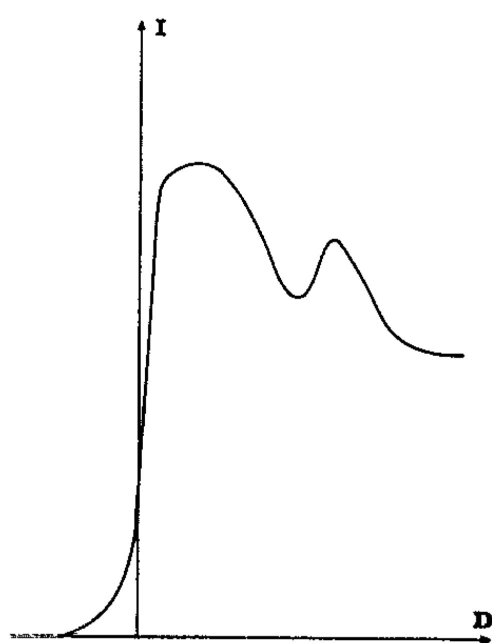


Fig. 4 *a*.

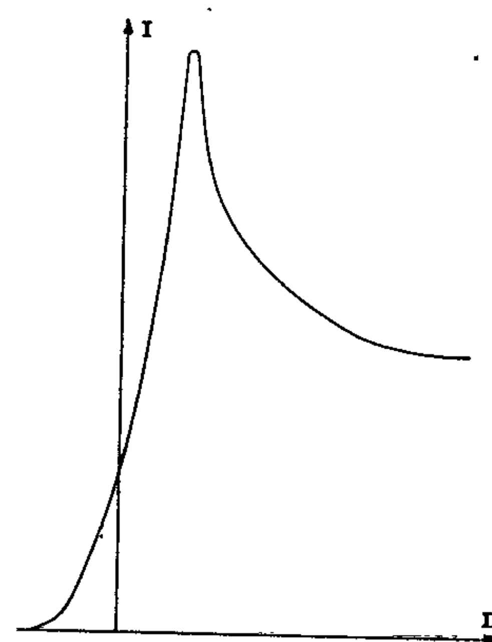


Fig. 4 *c*.

Fig. 3 et 4. — Noir de carbone.
Images filtrées et relevés densitométriques correspondants.

On peut observer sur les figures 1 *a* et 1 *c* que des franges de sous-focalisation et de sur-focalisation apparaissent sur les bords du trou percé dans la couche mince d'aluminium, bien qu'elles soient beaucoup moins visibles que les franges entourant sur les mêmes clichés les particules de noir de carbone. Les relevés densitométriques 2 *a*, 2 *b* et 2 *c* ont été pris à l'aplomb de la flèche, respectivement sur les clichés 1 *a*, 1 *b* et 1 *c*. De même, les figures 3 *a*, 3 *b* et 3 *c* reproduisent les images filtrées avec pertes ($5{,}9 \pm 0{,}75$ eV) de noir de carbone déposé sur les bords d'une grille ($E = 100$ kV). Les images 3 *a* et 3 *c*, auxquelles correspondent les

relevés densitométriques 4 *a* et 4 *c*, sont respectivement sous-focalisée et sur-focalisée; elles ont été volontairement entachées d'un léger astigmatisme; cet astigmatisme se traduit sur l'image 3 *b* par des défocalisations de signes contraires dans deux directions perpendiculaires qui permettent de se convaincre qu'il s'agit bien de franges et non de simples « effets de bord ».

L'aspect de ces franges présente une différence très nette suivant que l'excitation de l'objectif est plus grande (sur-focalisation) ou plus faible (sous-focalisation) que celle qui correspond à la mise au point : en sur-focalisation on distingue à l'intérieur de l'échantillon une large frange brillante détachée du bord, en sous-focalisation l'échantillon est bordé intérieurement par un large liséré clair (mais peu lumineux), puis une fine frange noire. Les relevés densitométriques des clichés révèlent nettement ces différences; en particulier, en sous-focalisation on observe sur la figure 4 *a* les deux premières franges claires.

Les difficultés rencontrées pour l'observation de ces figures de diffraction doivent être attribuées au fait que le bord des échantillons observés se termine toujours par une zone de transition d'épaisseur décroissante et que l'intensité du faisceau transmis avec pertes d'énergie est fonction de l'épaisseur de cet échantillon.

(1) R. Castaing et L. Henry, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 76.
(2) R. Castaing et L. Henry, *Journal de Microscopie*, 3, 1964, p. 133-152.
(3) H. Watanabe et R. Uyeda, *Ve Congrès international de Microscopie*, Philadelphie, 1962, p. A5.

(Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Méthode d'étude de la stabilité de certaines solutions de l'équation de Vlasov.* Note de MM. **Guy Laval** et **René Pellat**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie la stabilité de systèmes plasma-champ électromagnétique en négligeant le rayonnement, c'est-à-dire le flux du vecteur de Poynting. Le champ électromagnétique est décrit par les équations de Maxwell et le plasma par l'équation de Vlasov. La méthode consiste à rechercher les perturbations linéaires, qui conservent l'énergie et l'impulsion du système champ-particules.

Dans cette Note, on utilise uniquement la conservation de l'énergie qui s'écrit avec le système d'unités rationalisées

$$\mu_0 \int_{(D)} \vec{E}.\vec{j}\, d\tau + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\int_{(D)} \left(\frac{E^2}{\varepsilon_0} + B^2\right) d\tau = 0, \tag{1}$$

(D) étant le domaine de l'espace où sont simultanément présents champs et particules. Le courant $\vec{j}$ porté par les particules se calcule à l'aide des fonctions de distribution de chaque espèce de particule

$$\vec{j} = \sum q_i \int f_i \vec{v}\, d^3 v, \tag{2}$$

la sommation sur l'indice i porte sur toutes les espèces, en général ions et électrons.

Pour étudier la stabilité des solutions simultanées des équations de Maxwell et de Vlasov, on les linéarise au voisinage d'un état d'équilibre. On obtient pour les quantités linéaires, E^1, B^1 et f_i les mêmes équations que les équations (1) et (2). On illustre la méthode par deux exemples, l'un très simple des ondes électrostatiques en milieu homogène et l'autre, dont la solution est nouvelle, celui des instabilités du type miroir des configurations « Z pinch » étudiées par Pfirsch et Furth [(1), (2)].

Premier exemple. — On étudie la stabilité des ondes électrostatiques d'un plasma d'électrons, homogène et unidimensionnel, neutralisé par des ions de masse infinie; l'équation de Vlasov linéarisée permet de calculer la perturbation de champ électrique en fonction de f_e^1 et d'intégrer l'équation de l'énergie sur le temps

$$\frac{1}{\varepsilon_0\mu_0}\int (E^1)^2\, dx - \int \frac{m v (f_e^1)^2\, dv\, dx}{\dfrac{\partial f_e^0}{\partial v}} = \text{Cte}. \tag{3}$$

Les perturbations instables correspondent, si elles existent, au choix des perturbations nulles au temps moins l'infini. Elles doivent donc vérifier l'équation

$$\frac{1}{\varepsilon_0\mu_0}\int (E^1)^2\, dx - m\int \frac{(f_e^1)^2\, dv\, dx}{\dfrac{1}{v}\dfrac{\partial f_e^0}{\partial v}} = 0. \tag{4}$$

On en déduit qu'une condition suffisante de stabilité très simple peut s'écrire

$$\frac{1}{v}\frac{\partial f_e^0}{\partial v} < 0, \tag{5}$$

condition vérifiée, évidemment par l'équilibre thermodynamique. Deux auteurs ont récemment ([3]), en utilisant également la conservation de l'impulsion, pu retrouver le critère de stabilité de Penrose.

Deuxième exemple. — On étudie la stabilité des configurations du type « Z pinch » neutralisé [([1]), ([2]) vis-à-vis des déformations en miroir.

L'équilibre est défini par la donnée des fonctions de distribution des deux espèces de particules :

$$f_{i,e}^0 = \left(\frac{m_{i,e}}{2\pi \mathrm{KT}_{i,e}}\right)^{\frac{3}{2}} n_0 \, e^{-\frac{m_{i,e}}{2\mathrm{KT}_{i,e}}[v_x^2+v_y^2+(v_z-v_{i,e})^2]+\frac{q_{i,e}v_{i,e}}{\mathrm{KT}_{i,e}}\mathrm{A}_z^0(x)}. \tag{6}$$

La neutralité de charge à l'équilibre impose

$$\frac{\mathrm{V}_i}{\mathrm{T}_i} = -\frac{\mathrm{V}_e}{\mathrm{T}_e}. \tag{7}$$

La seule composante non nulle du potentiel vecteur $\mathrm{A}_z^0(x)$ est donnée par

$$\mathrm{A}_z^0(x) = -\frac{2\mathrm{KT}_i}{q v_i}\ln \operatorname{ch}\frac{x}{\lambda}, \tag{8}$$

où λ est la largeur caractéristique du plasma

$$\lambda = \left[\frac{2}{\mu_0 n_0 q^2\left(\frac{\mathrm{V}_i^2}{\mathrm{KT}_i}+\frac{\mathrm{V}_e^2}{\mathrm{KT}_e}\right)}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

Les perturbations du type miroir sont indépendantes de la variable z. L'état initial étant électriquement neutre, nous pouvons utiliser la jauge $\Phi = 0$, où Φ est le potentiel scalaire du champ électromagnétique. Le champ électromagnétique perturbé est alors défini en fonction du potentiel vecteur perturbé $\overline{\mathrm{A}}^1$. Pour pouvoir utiliser l'intégrale d'énergie, on doit effectuer sur la fonction de distribution perturbée de chaque espèce, un certain nombre de changement de variables que nous énumérons

$$\begin{cases} f^1 = \varphi + \frac{q\mathrm{V}}{\mathrm{KT}} f^0 \mathrm{A}_z^1, \\ \varphi = \overline{\varphi}(v_x, v_y, \mathrm{P}_z, x, y, t), \end{cases} \tag{10}$$

où

$$\mathrm{P}_z = v_z + \frac{q}{m}\mathrm{A}_z^0;$$

$$\begin{cases} \overline{\varphi} = \varphi^+(\varepsilon, v_y, \mathrm{P}_z, x, y) & \text{si} \quad v_x > 0, \\ \overline{\varphi} = \varphi^-(\varepsilon, v_y, \mathrm{P}_z, x, y) & \text{si} \quad v_x < 0, \end{cases} \tag{11}$$

ε étant l'énergie cinétique d'une particule

$$(12)\quad \begin{cases} h=\varphi^{+}+\varphi^{-}=h^{+}(\varepsilon, |v_y|, P_z, x, y) & \text{si } v_y>0, \\ h=\varphi^{+}+\varphi^{-}=h^{-}(\varepsilon, |v_y|, P_z, x, y) & \text{si } v_y<0, \\ g=\varphi^{+}-\varphi^{-}=g^{+}(\varepsilon, |v_y|, P_z, x, y) & \text{si } v_y>0, \\ g=\varphi^{+}-\varphi^{-}=g^{-}(\varepsilon, |v_y|, P_z, x, y) & \text{si } v_y<0 \end{cases}$$

et enfin

$$(13)\quad \begin{cases} U=h^{+}+h^{-}, & W=h^{+}-h^{-}; \\ G=g^{+}+g^{-}, & F=g^{+}-g^{-}. \end{cases}$$

L'intégrale d'énergie peut alors s'intégrer et s'écrire pour les perturbations instables

$$(14)\quad \frac{1}{\varepsilon_0}\int\left(\frac{\partial \overline{A}^1}{\partial t}\right)^2 dx\,dy+\int (B'_x)^2\,dx\,dy + \sum\frac{\mu_0 KT_i}{4}\int\frac{U_i+W_i^2+G_i^2+F_i^2}{f_i^0}\,|dv_x|\,|dv_y|\,dv_z\,dx\,dy = -\int\left[\left(\frac{\partial A_z^1}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial A_z^1}{\partial y}\right)^2\right]dx\,dy+\mu_0 q^2\sum\frac{V_i^2}{KT_i}\int (A_z^1)^2 n_0\,dx\,dy.$$

L'état d'équilibre étant indépendant de la coordonnée y, on peut poser $A^1 \sim A^1 e^{iky}$. On trouve alors facilement que si le plasma n'est pas limité dans la direction x, le second membre de l'équation (14) est négatif pour

$$(15)\quad k^2\lambda^2>1.$$

Le plasma est donc stable pour ces modes. D'autre part, on obtient un mode de fréquence nulle lorsque l'inéquation (15) devient une égalité [(1), (2)].

Nous montrons que cette longueur d'onde limite correspond effectivement à un changement de stabilité, en calculant le taux de croissance consécutif à une variation Δk de k. Par perturbation des équations de Maxwell et de Vlasov autour du mode marginal, on obtient

$$(16)\quad \Delta\omega=\frac{2\,\Delta k}{\mu_0 q\lambda^2}\left[\frac{\int (A_z^1)^2\,dx\,dy}{\sum\int\frac{\partial\varphi_i}{\partial\omega}v_z A_z^1\,dv\,dx\,dy}\right]_{\omega=0},$$

avec

$$(17)\quad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\omega}\right)_{\omega=0}=\lim_{|\varepsilon|\to 0}\frac{iq}{KT}\,\frac{f^0\int_0^{\tau} A_z^1 v_z e^{-ikv_y t}\,dt}{1-e^{-ikv_y\tau-|\varepsilon|\tau}};$$

A_z^1 satisfait à une équation que nous écrivons sous forme rationalisée en posant

$$(18)\quad x=\lambda\xi;\qquad A_z^1=\frac{KT_i}{qV_i}D^1;$$

$$(19)\quad \frac{d^2D^1}{d\xi^2}-\left(1-\frac{2}{\cos^2\xi}\right)D^1=0.$$

Dans l'équation (17), τ est la période en x du mouvement non perturbé

d'une particule. Si l'on suppose, ce qui est raisonnable que $V_e/[(2m_e KT_e)^{1/2}]$ est très inférieure à 1, on peut montrer que :

— d'une part, la contribution essentielle de l'intégrale du dénominateur de l'équation (16) provient des électrons localisés dans une couche d'épaisseur δ de part et d'autre du plan de champ nul, avec

$$\delta^2 = \frac{(2m_e KT_e)^{\frac{1}{2}}}{\left| q \frac{\partial^2 A^0}{\partial x^2} \right|}; \tag{20}$$

— d'autre part, que parmi les électrons qui sont en résonance avec l'onde (17), ceux qui n'ont pas de mouvement le long du champ magnétique ($v_y = 0$) jouent un rôle prépondérant dans le développement de l'instabilité ou dans l'amortissement de la perturbation.

On trouve alors, en posant $\Delta\omega = i\gamma$, un taux de croissance γ de l'ordre de

$$\gamma \simeq -\pi^{\frac{1}{2}} \frac{(2m_e KT_e)^{\frac{1}{2}}}{\lambda} \left(\frac{\delta}{\lambda}\right)^3 \left(1 + \frac{T_i}{T_e}\right) \Delta(\lambda k).$$

On peut conclure cette Note en remarquant que la conséquence de l'instabilité est la cassure du « pinch » initial en plusieurs « pinch » dont le courant est dirigé suivant $\overline{Oz}$ et qui ont pour épaisseur λ^{-1} dans les deux directions $\overline{Ox}$ et $\overline{Oy}$.

(1) D. PFIRSCH, *Z. Naturforsch.*, 17 *a*, 1962, p. 861-870.
(2) H. P. FURTH, *Conférence de Salzburg*, 1961, CN. 10, p. 174.
(3) C. OBERMAN et J. DAWSON, *The Physics of fluids*, juin 1964, p. 773.

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A., Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Théorie de la sonde à résonance.* Note (*) de M. **André Messiaen**, transmise par M. Francis Perrin.

Description d'une méthode générale de traitement, applicable à toutes les configurations de sonde et basée sur les approximations quasi statique et de la permittivité équivalente. Elle permet de relier les caractéristiques de la sonde à celles du plasma.

Récemment la sonde à résonance a été proposée comme nouveau moyen de diagnostic d'un plasma ([2]), en particulier pour l'ionosphère. Cette sonde consiste en une électrode conductrice plongée dans le plasma et portée à un potentiel continu négatif V_0 vis-à-vis de celui-ci. En plus de V_0, on applique sur cette électrode une tension haute fréquence Φ_0 ($|\Phi_0| \ll |V_0|$) d'amplitude constante mais de fréquence $\omega/2\pi$ variable. La présence de Φ_0 entraîne une variation δi_{cc} du courant continu de sonde qui présente un maximum pour une fréquence liée aux caractéristiques du plasma. Les premières études théoriques de la question négligeaient la gaine ionique existant autour de la sonde ([3]) et introduisaient une certaine longueur arbitraire ([4]). Récemment, il est apparu que l'existence de la gaine est essentielle pour expliquer ce type de phénomène [([4]), ([5]), ([6])] Nous montrons, en outre, que la géométrie de la sonde joue un rôle important et nous donnons une méthode générale de traitement.

Nous considérons le cas où ω est tel que la longueur d'onde des ondes électromagnétiques correspondantes dans le milieu environnant la sonde est beaucoup plus grande que les dimensions de celle-ci. Ceci permet de faire l'approximation quasi statique pour la description du champ électrique $\vec{E}$ près de la sonde en posant $\vec{E} = -\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\Phi$. On est ramené à un problème électrostatique donnant une description asymptotiquement correcte de $\vec{E}$ à proximité de la sonde. On peut en dériver le courant haute fréquence de sonde I_{HF}.

Nous supposons le mouvement des ions négligeable vis-à-vis des électrons. Une description hydrodynamique détaillée du gaz électronique doit tenir compte de sa température T_e et de son inhomogénéité dans la gaine. Un tel traitement n'est possible que numériquement. Une solution analytique est cependant possible moyennant les approximations suivantes :

1° Le plasma est considéré froid et caractérisé par une permittivité équivalente

$$\varepsilon_p = \varepsilon_0 \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\left(1 - i\frac{\nu}{\omega}\right)\right])$$

($\omega_p/2\pi$ est la fréquence plasma et ν la fréquence des collisions);

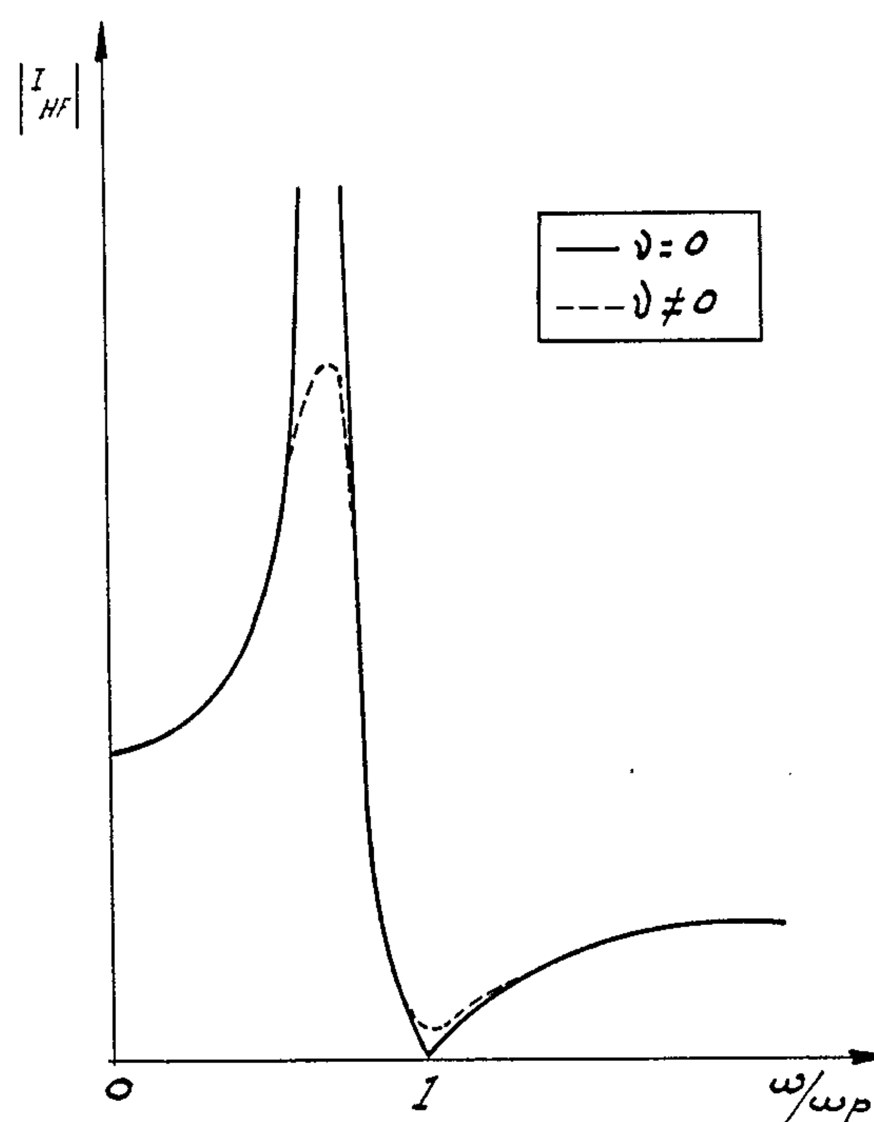
2° Le profil de densité électronique N_e est supposé discontinu avec $N_e = 0$ dans la gaine et $N_e = \text{Cte}$ dans le plasma extérieur à celle-ci. L'épaisseur g de la gaine peut être estimée à partir de l'intégration numé-

rique de l'équation de Poisson donnée par plusieurs auteurs [cas cylindrique et sphérique (7), cas plan (8)] et s'exprimer sous la forme

$$g = \lambda_D f\left(\frac{eV_0}{kT_e}, \text{géométrie}\right) \qquad (\lambda_D = \text{longueur de Debye}).$$

Notons que les résultats n'ont été obtenus que pour des sondes suffisamment grandes vis-à-vis de λ_D.

Le champ haute fréquence s'obtient par la résolution de l'équation de Laplace $\nabla^2\Phi = 0$ dans la gaine et le plasma et en exprimant les conditions aux limites ($\Phi = \Phi_0$ sur la sonde, $\Phi = 0$ à l'infini, continuité de Φ et de la composante normale de $\varepsilon\overline{\mathrm{E}}$ à la surface limitrophe gaine-plasma).



Il importe de choisir pour le système résonnant haute fréquence formé par la sonde, la gaine et le plasma, une géométrie représentant le mieux la situation expérimentale et permettant d'exprimer facilement les conditions aux limites. Ainsi, outre le cas simple de la sonde sphérique, une sonde plane est assimilée à un sphéroïde aplati, une sonde cylindrique à un sphéroïde allongé. Le calcul (9) donne les valeurs suivantes de I_{HF} :

$$I_{HF} = i\omega 4\pi\varepsilon_0\Phi_0 \frac{\varepsilon_p(a+g)a}{\varepsilon_p g + \varepsilon_0 a}$$

pour une sonde sphérique (a, rayon de la sonde),

$$I_{HF} = i\omega 4\pi\varepsilon_0\Phi_0 \frac{\delta\varepsilon_p}{\varepsilon_p[\operatorname{arc\,cotg}(\operatorname{sh}\xi_a) - \operatorname{arc\,cotg}(\operatorname{sh}\xi_b)] + \varepsilon_0 \operatorname{arc\,cotg}(\operatorname{sh}\xi_b)}$$

pour une sonde plane [$\delta\,\mathrm{ch}\,\xi_a = l$ (rayon de la sonde); $2\delta\,\mathrm{sh}\,\xi_a = d$ (épaisseur de la sonde); $2\delta\,\mathrm{sh}\,\xi_b = d + 2g$],

$$I_{HF} = i\omega 4\pi\varepsilon_0 \Phi_0 \frac{\delta\varepsilon_p}{\varepsilon_p[\arg\coth(\mathrm{ch}\,\xi_a) - \arg\coth(\mathrm{ch}\,\xi_b)] + \varepsilon_0 \arg\coth(\mathrm{ch}\,\xi_b)}$$

pour une sonde cylindrique [$\delta\,\mathrm{sh}\,\xi_a = r$ (rayon de la sonde); $2\delta\,\mathrm{ch}\,\xi_a = l$ (longueur de la sonde); $\delta\,\mathrm{sh}\,\xi_b = r + g$]. L'allure de I_{HF} est donnée par la figure. La résonance (valeur maximale de $|I_{HF}|$) dépend, pour un plasma déterminé, essentiellement de la géométrie de la sonde. Seule l'antirésonance (minimum de $|I_{HF}|$) a lieu pour $\omega \approx \omega_p$, mais elle est plus difficilement observable; en outre, pour $\omega \geqq \omega_p$, l'approximation théorique est moins bonne, car des ondes de densité peuvent se propager dans le plasma ($T_e \neq 0$). Signalons que la fréquence de résonance que nous obtenons pour le cas sphérique est sensiblement équivalente au résultat obtenu par Harp et Crawford ([10]) dans un traitement plus intuitif de la question.

Le calcul de δi_{ec} se ramène approximativement à celui relatif au cas d'un plasma soumis à un potentiel haute fréquence vis-à-vis d'une sonde à potentiel fixe [traité en ([11])] en considérant que la surface limitrophe gaine-plasma se trouve par rapport à la sonde à une tension haute fréquence

$$\delta\Phi_g = \int_{\text{gaine}} \overline{E}\, d\overline{l} \propto I_{HF}.$$

Il en résulte que

$$\delta i_{ec} = i_{0ec}\left[I_0\left(\frac{e\,|\,\delta\Phi_g\,|}{kT_e}\right) - 1\right],$$

i_{0ec} étant le courant continu électronique de sonde lorsque $\Phi_0 = 0$ et I_0 la fonction modifiée de Bessel de première espèce et d'ordre 0.

En conclusion, la fréquence de résonance est toujours inférieure à ω_p et dépend non seulement de N_e, mais aussi de la géométrie de la sonde, de λ_D et de V_0.

D'autres types de sondes peuvent être envisagés et traités par la même méthode, notamment des sondes enrobées dans un diélectrique et comportant plusieurs électrodes afin de minimiser l'importance de la gaine. Il est ainsi possible d'obtenir une fréquence de résonance peu dépendante de λ_D, la mesure de la densité se faisant alors par la détermination de I_{HF} ou de l'impédance présentée par la sonde ([9]).

([1]) Détaché du Laboratoire de Physique, Centre des Sciences Nucléaires, Ecole Royale Militaire, Bruxelles.

([2]) K. Takayama, H. Ikegami et S. Miyazaki, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 238.

([3]) Y. Ichikawa et H. Ikegami, *Prog. Theor. Phys.*, 28, 1962, p. 315.

(4) H. WIMMEL, *Institut für Plasmaphysik*, IPP/6/11, Munich, décembre 1963.
(5) R. HARP, Microwave Lab. report, Stanford University, California, octobre 1963.
(6) J. TAILLET, *Thèse*, Université de Paris, juin 1964.
(7) L. BERNSTEIN et I. RABINOWITZ. *Phys. Fluids*, 2, 1959, p. 112.
(8) A. CARUSO et A. CAVALIÈRE, *Nuovo Cimento*, 26, 1962, p. 1389.
(9) A. MESSIAEN, Rapport PA-IGn/RT-288, C. E. N., Saclay, juillet 1964.
(10) R. HARP et F. CRAWFORD, Microwave Lab. report 1176, Stanford University, California, mai 1964.
(11) A. BOSCHI et F. MAGISTRELLI, *Nuovo Cimento*, 29, 1963, p. 487.

(C.E.N. Saclay, S.P.A., Service d'Ionisation Générale.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mesure de la température d'un « jet de chalumeau à plasma d'argon » à partir de son émission continue dans l'infrarouge lointain.* Note (*) de MM. **François Cabannes, Joseph Chapelle** et **Alassane Sy**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a étudié les spectres continus d'émission et d'absorption d'un jet de chalumeau à plasma d'argon dans le domaine spectral (3 000-300 cm^{-1}). Supposant le plasma en équilibre thermodynamique et appliquant la loi de Kirchhoff on calcule la température. Le spectre continu d'absorption peut être attribué aux électrons libres, et l'émission au Bremsstrahlung. L'accord entre la théorie et l'expérience est bon.

1. *Température déduite de la loi de Kirchhoff.* — Dans une Note précédente [1], nous avons mis en évidence un spectre d'absorption continue attribuée aux électrons libres du plasma; le rayonnement absorbé devient notable dans l'infrarouge à partir de $\sigma = 2\,000$ cm^{-1} ($\lambda = 5\,\mu$) et atteint 60 % vers 300 cm^{-1} ($35\,\mu$). La fréquence plasma ν_p correspond à $\sigma_p = 100$ cm^{-1} ($\lambda_p = 100\,\mu$). Pour étudier les jets de plasma denses, on utilise souvent l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, et nous avons cherché à déterminer la température du plasma à partir des mesures de sa luminance spectrale $B_\sigma(T)$ et du coefficient monochromatique d'absorption k_σ, en utilisant la loi de Kirchhoff

$$(1) \qquad B_\sigma(T) = \alpha_\sigma B^0_\sigma(T) = (1 - e^{-k_\sigma d})\, B^0_\sigma(T)$$

$B^0_\sigma(T)$ étant la luminance du corps noir, $d = 0,3$ cm l'épaisseur du jet supposé homogène, et les réflexions à la surface du plasma étant négligeables.

Nous avons utilisé un spectromètre Perkin-Elmer 12 C équipé d'un prisme de NaCl ou de CsBr, pour le domaine spectral $3\,000$ cm$^{-1} > \sigma > 300$ cm^{-1} ($0,3 < \lambda < 35\,\mu$). Le jet étant traversé par un rayonnement modulé, on mesure sa transparence $(1 - \alpha_\sigma)$; d est déterminée en déplacant latéralement le « chalumeau ». Nous avons mesuré $B_\sigma(T)$, en valeur absolue, en utilisant comme source de référence un globar; la luminance du globar est calculée à partir de sa température (mesurée au pyromètre optique) et de son facteur d'émission [déduit du facteur de réflexion [2]].

Ayant mesuré B_σ et α_σ, nous pouvons calculer $B^0_\sigma(T)$ et, par suite, T. Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau I, la puissance dissipée dans l'arc étant de 7,2 kW.

Les écarts observés sur T entrent dans la limite des erreurs expérimentales sur B_σ et α_σ(10 %). La valeur moyenne de T = 11 400°K est en accord satisfaisant avec la valeur trouvée par l'élargissement de la raie H_β et l'utilisation de l'équation de Saha (12 200°K), ce qui justifie *a posteriori* l'emploi de la loi de Kirchhoff et de l'équation de Saha.

TABLEAU I.

λ (μ).	σ (cm^{-1}).	α (σ).	B_σ (T) (W/cm.strad).	T (°K).	$k_\sigma \sigma^2$.
4,83	2070,4	–	$9 \cdot 10^{-4}$	–	–
5,145	1834,8	–	8,4	–	–
7,7	1298,7	–	8,6	–	–
9	1111,1	–	8,3	–	–
10	1000	0,083	7,6	11900	1160
14	714,3	0,143	7,1	12400	1280
17,1	584,8	0,237	6,3	10500	1090
19,5	512,8	0,30	7,2	12000	1060
24,25	412,4	0,44	6,9	11400	1010
26,25	380,9	0,506	6,5	11000	930
28,8	347,2	0,54	6	11400	1060
30,1	332,2	0,545	5,53	11500	1150
32,5	307,7	0,57	5,76	10400	1230

2. *Interprétation du fond continu.* — Nous avons vérifié que $k_\sigma \sigma^2$ est une constante suivant l'expression

$$k_\sigma = \frac{\bar{\nu}_{cei}}{c}\left(\frac{\sigma_p}{\sigma}\right)^2, \quad (2)$$

où $\bar{\nu}_{cei}$ est la fréquence moyenne de collisions électron-ion, car dans le cas du jet de chalumeau à plasma, les collisions électron-atomes neutres sont négligeables.

(2) indique que l'absorption est due aux électrons libres [1] et si le plasma est en équilibre thermodynamique, le rayonnement émis doit être un rayonnement de Bremsstrahlung provenant des chocs élastiques électron-ion. Explicitons k_σ, ν_p, ainsi que $B^0_\sigma(T)$ dans l'approximation de Rayleigh-Jeans

$$B_\sigma(T) = \frac{2}{\pi}\frac{e^2}{mc^2} n_e k T \bar{\nu}_{cei} d \left[\frac{1 - e^{-k_\sigma d}}{k_\sigma d}\right]. \quad (3)$$

Lorsque le plasma est optiquement mince, (3) donne

$$B_\sigma(T) = \frac{2}{\pi}\frac{e^2}{mc^2} n_e k T \bar{\nu}_{cei} d. \quad (4)$$

En supposant les ions immobiles, l'expression de la fréquence de collision pour les électrons monocinétiques de vitesse φ est [3] :

$$\nu_c = \frac{2\pi e^4}{m^2}\frac{n_i}{\varphi^3}\operatorname{Log}\left[1 + \left(\frac{p_{\max}}{p_0}\right)^2\right]. \quad (5)$$

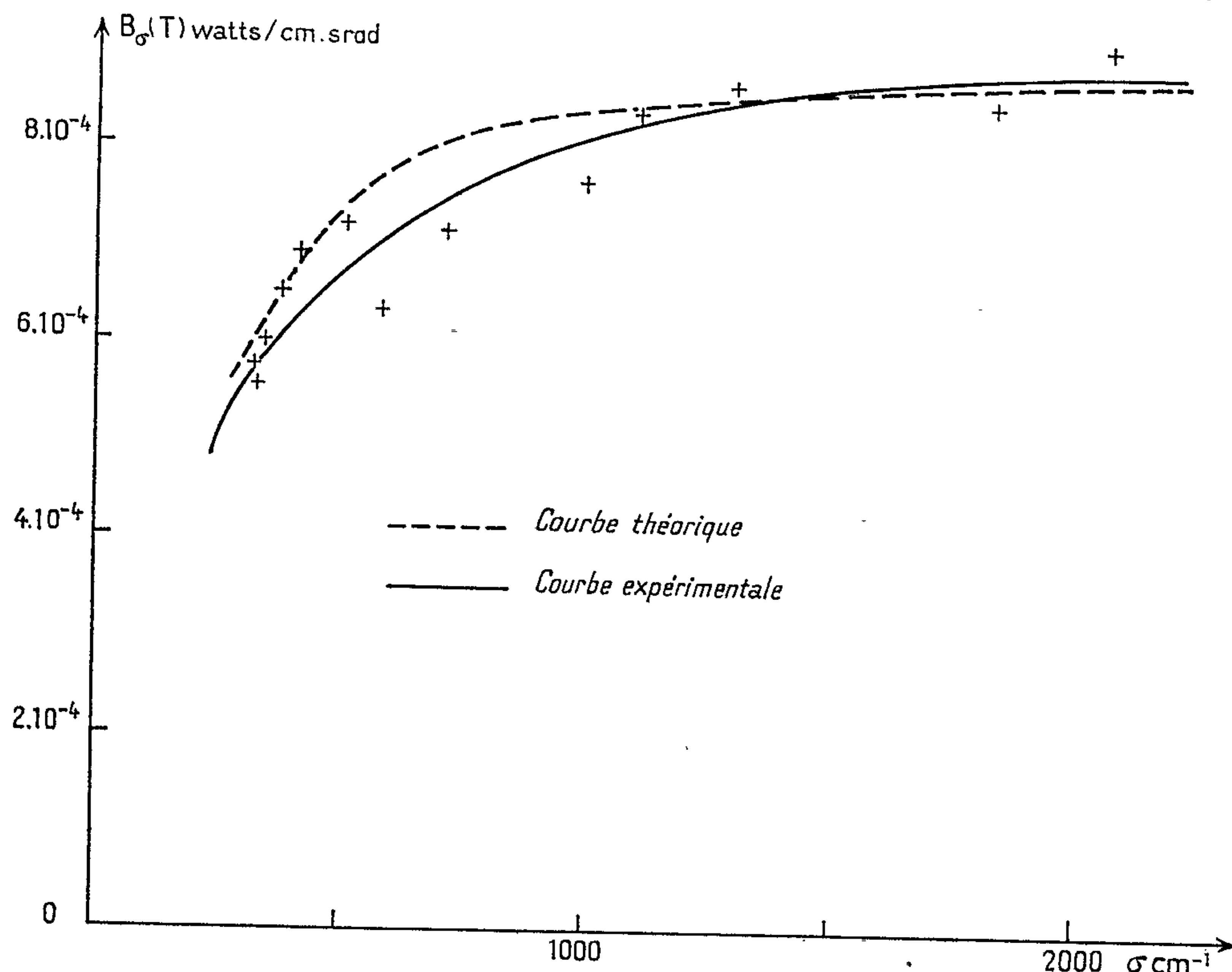
n_i nombre d'ions par unité de volume;

$p_0 = e^2/m\varphi^2$, paramètre d'impact correspondant à une déviation à angle droit;

$p_{\max}$, paramètre d'impact maximal égal dans notre plasma à la longueur de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT}{8\pi n e^2}} \quad [4]$$

Comme les chocs envisagés correspondent à des trajectoires hyperboliques, dans le calcul de $\bar{\nu}_{cei}$, nous devons limiter l'intégration du côté des faibles vitesses : $v > v_0$, avec $v_0 = \sqrt{2e^2/\lambda_D m}$ (nous admettons que le champ électrique d'un ion s'annule à l'extérieur de la sphère de Debye).



Nous obtenons

$$(6) \qquad B_\sigma(T) = \frac{8e^6}{m^3c^2}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, n_i n_e\, d\, G(T)\left[\frac{1-e^{-k_\sigma d}}{k_\sigma d}\right],$$

avec

$$G(T) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x}\,\mathrm{Log}\left[1 + 4\left(\frac{x}{x_0}\right)^4\right] dx \qquad \text{et} \qquad x_0 = \sqrt{\frac{e^2}{kT\lambda_D}}.$$

La luminance du plasma optiquement mince ($\sigma > 1300\ \mathrm{cm}^{-1}$) est égale à $8{,}7.10^{-4}$ W/cm.strad, correspondant d'après (6) à $T = 12\,160$ °K, cette valeur est comparable aux températures déterminées à partir de l'absorption (11 400 °K) et à partir de l'élargissement de H_β (12 200 °K).

La figure représente les valeurs théoriques et expérimentales de $B_\sigma(T)$.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) J. Chapelle, F. Cabannes, A. Sy et Ch. Cabannes, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1318.

(2) F. Cabannes, *Bull. Soc. franç. Céram.*, n° 48, 1960, p. 3.

(3) Chapman et T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of non Uniform Gases*, Cambridge University Press, 1953, p. 178.

(4) J. F. Denisse, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 164.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S., Bellevue.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'absorption infrarouge des cycles à trois atomes.* Note de M. **Jacques Tempé**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des spectres infrarouges de 15 dérivés de l'éthylène-imine. Présentation des résultats obtenus après avoir rappelé les fréquences généralement admises pour les vibrations caractéristiques des cyclopropanes et des époxydes.

On sait que les fréquences de vibration C—H de valence sont fortement affectées par la tension ([1]) (tableau I).

On a proposé [([3]), ([4])], pour la mise en évidence des cyclopropanes, l'examen de la région 3 100 à 3 000 cm^{-1}, où, pourvu que le cycle comporte au moins un groupe —CH_2— on observe toujours deux bandes d'intensité moyenne ou forte correspondant aux deux modes de vibrations —CH_2— de valence (tableau II).

Tableau I.

Influence de la tension sur les fréquences des vibrations CH_2 *de valence.*

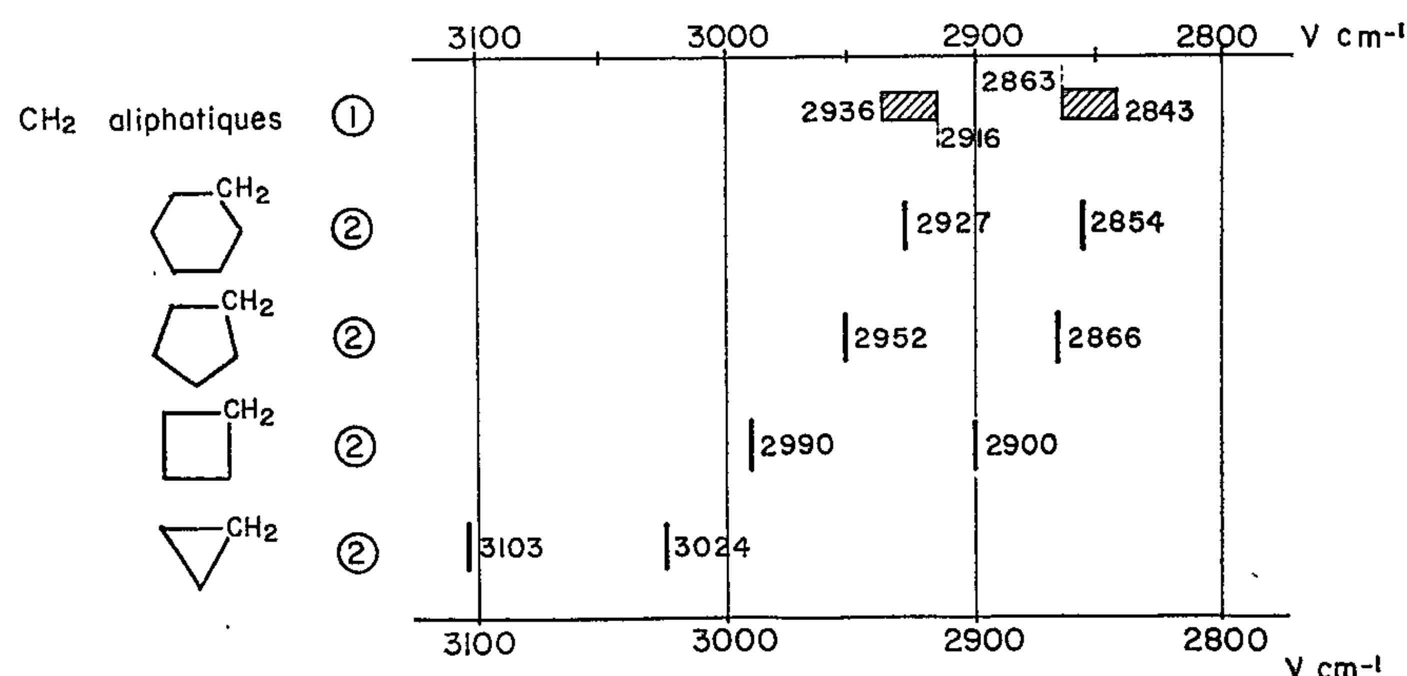
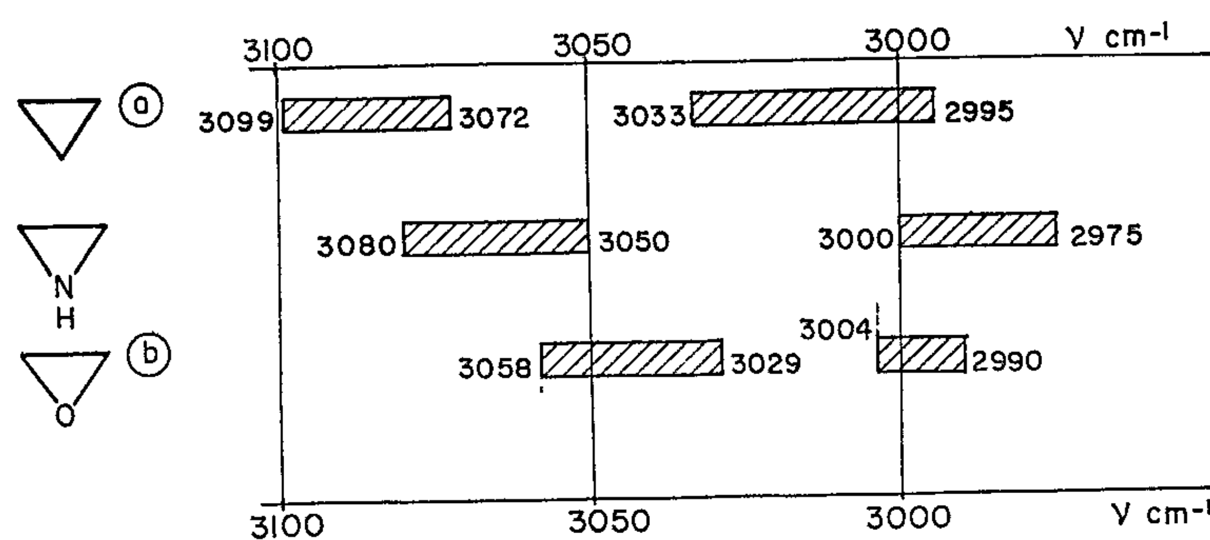


Tableau II.

Fréquences des vibrations CH_2 *de valence des cycles à trois atomes.*



([a]) Deux bandes.

([b]) Une bande seulement (d'après S. E. Wiberley, S. C. Bunce et W. H. Bauer).

TABLEAU III.

Fréquences d'absorption infrarouge des éthylènes imines.

(Spectrophotomètre Beckman *IR* 7 à prisme NaCl et à réseau.)



(*) Spectre enregistré en phase vapeur.

Parmi les hétérocycles à trois atomes, seuls les époxydes ont été étudiés en détail [([1]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6a])]. L'interprétation est en général plus compliquée car la plupart d'entre eux sont obtenus par l'action d'un peracide sur une oléfine 1.2 disubstituée. On n'observe alors qu'une bande assez faible, qui n'est parfois qu'un épaulement de celle plus importante des groupes —CH_3. La fréquence est en général voisine de 3 000 cm^{-1} sauf si l'époxyde possède un côté commun avec un cycle tendu. Dans ce cas cette vibration a lieu pour une fréquence voisine de 3 030 cm^{-1} (époxycyclopentane : 3 037 cm^{-1}) ([5]).

Pour les époxydes Wiberley et coll. ([4]) repris par Rao ([6a]), se fondant principalement sur les travaux de Henbest et coll. ([5]) donnent dans le cas général une seule bande entre 3 058 et 3 029 ou entre 3 004 et 2 990, alors que dans le cas où le cycle comporte au moins un carbone non substitué on s'attendrait à trouver deux bandes.

Pour les éthylène-imines que nous avons étudiées (tableau III) et qui possèdent toutes au moins un groupe —CH_2— dans le cycle on observe toujours deux bandes localisées entre 3 080 et 3 050, d'une part, 3 000 et 2 975 d'autre part (tableau II).

En ce qui concerne les fréquences attribuées aux déformations du cycle, malgré les nombreux travaux publiés sur cette question [([6b]), ([7])], la situation est confuse. On s'attend dans tous les cas à trouver plusieurs bandes au-dessous de 1300 cm^{-1}, elles sont en fait d'intensités très variables et on ne les observe pas toujours.

Treize des éthylène-imines que nous avons étudiés présentent une absorption relativement forte entre 1 275 et 1 250 (tableau III). Pour les deux autres on observe dans cette région une forte bande qui recouvre au moins partiellement le domaine indiqué ci-dessus. Le nombre de spectres dont nous disposons ne nous permet pas de proposer de localisation pour les autres bandes de déformation du cycle.

([1]) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, chap. 2, 2nd ed., 1960, Methuen.

([2]) E. K. Pyler et N. J. Acquista, *Res. Natl. Bur. Stand.*, 43, 1949, p. 37.

([3]) S. E. Wiberley et S. C. Bunce, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 623.

([4]) S. E. Wiberley, S. C. Bunce et W. H. Bauer, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 217.

([5]) H. B. Henbest, G. D. Meakins, B. Nicholls et K. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1459.

([6]) *a*. C. N. R. Rao, *Chemical applications of infrared spectroscopy*, Academy Press, 1963, p. 130 et 144; *b*. *Ibid.*, p. 146 et 189.

([7]) Réf. ([1]), p. 29 et 118.

([8]) H. T. Hoffmann Jr., Geo E. Evans et Geo. Glocker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3028.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Photoconductibilité des couches minces de cuivre.* Note de M. **Roger Garron**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mis en évidence un effet photoconducteur des métaux en étudiant l'évolution de la photoconduction des couches minces de cuivre en fonction de l'épaisseur.

Pour ce faire, nous avons réalisé un montage qui permet à la fois de former une couche métallique mince sur un support diélectrique de quartz et d'étudier cette couche sous le vide même qui a servi à sa formation.

Le support diélectrique, de quelques centimètres de longueur, est maintenu en position verticale à 45° du flux incident par un dispositif de serrage convenable. Il est placé électriquement en série avec une force électromotrice variable et un appareil de mesure des très faibles courants. Le contact de chacun des pôles avec la couche mince de cuivre est assuré par deux lames de molybdène fines et flexibles, convenablement serrées sur un support métallique. Les dispositifs annexes de projection thermique, de mesures des courants et des flux lumineux ont été précédemment utilisés dans l'étude de la photoélectricité des couches métalliques minces (1).

Nous avons constaté pour des couches de cuivre d'une épaisseur inférieure à une vingtaine de millimicrons l'existence d'une photoconduction, lorsque les radiations excitatrices appartiennent au proche ultraviolet, dont les caractéristiques sont les suivantes :

— si l'on fait croître la tension aux bornes de la couche, le courant de photoconduction, c'est-à-dire la différence entre le courant total la couche

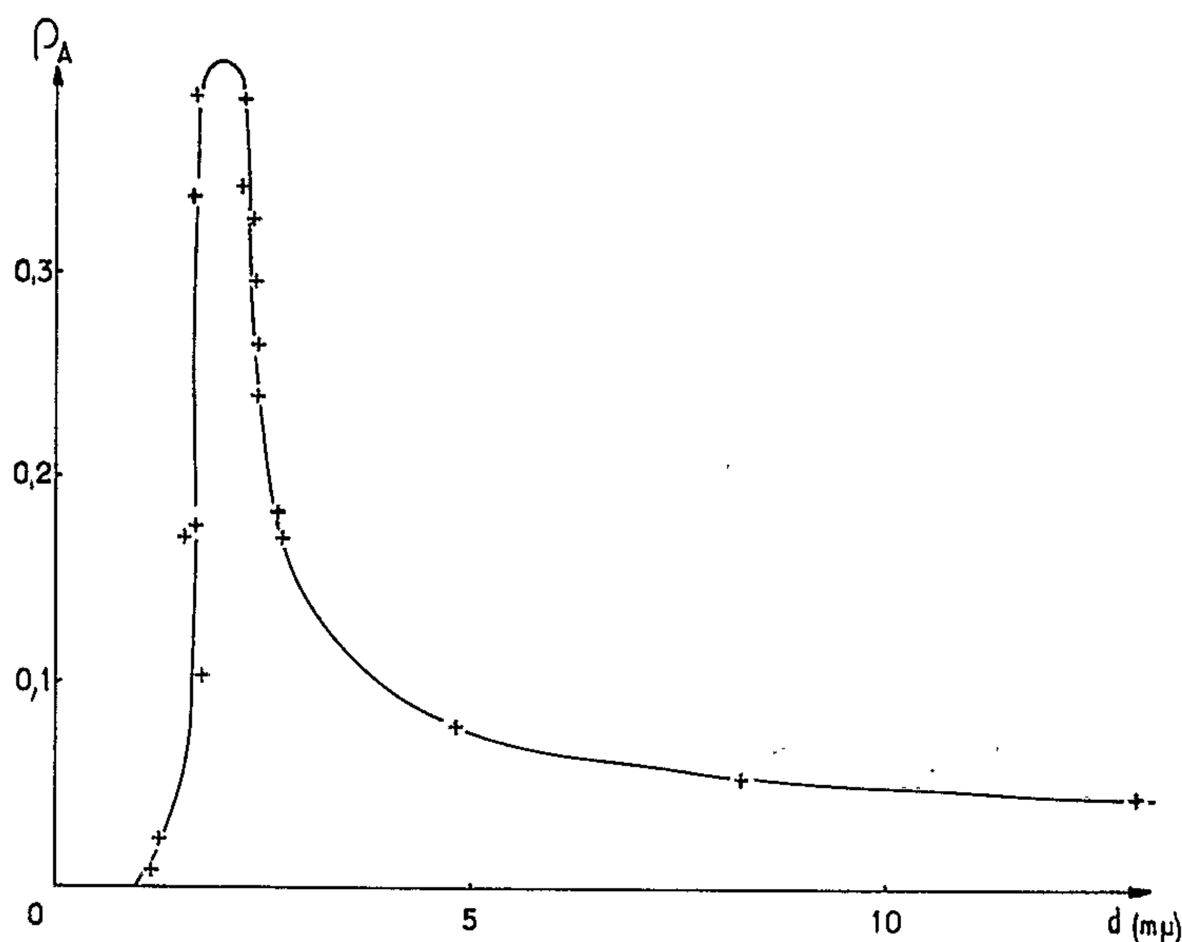


Fig. 1. — Variation du rendement de photoconduction (en unités arbitraires) en fonction de l'épaisseur des couches.

étant éclairée, et le courant d'obscurité, tend vers une saturation atteinte pour des tensions d'autant plus faibles que l'épaisseur est plus grande;

— ce courant de saturation est directement proportionnel au flux lumineux, quelle que soit la région de la photocathode utilisée;

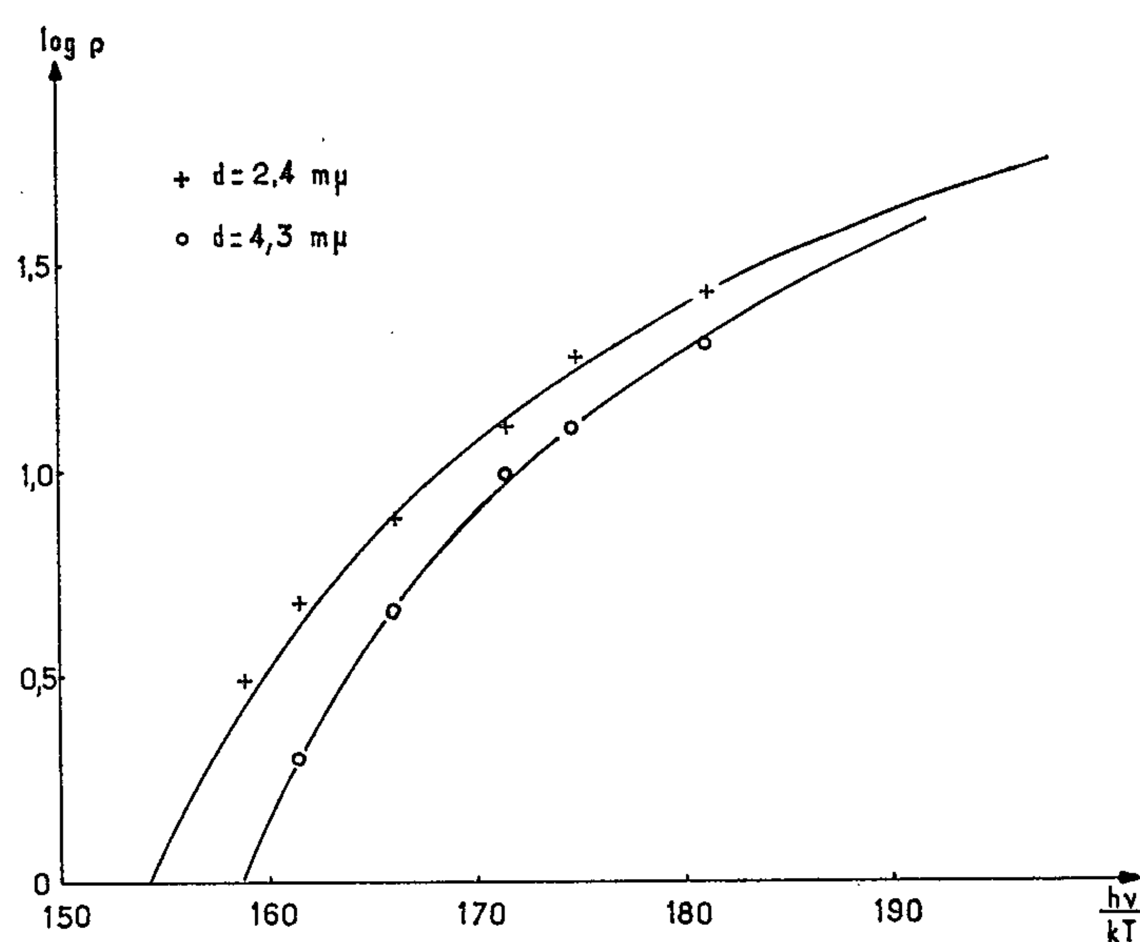


Fig. 2.

— le rendement, que nous définissons comme le rapport de la valeur de saturation du courant de photoconduction au flux réellement absorbé dans le métal, est une fonction de l'épaisseur des couches et de la longueur d'onde.

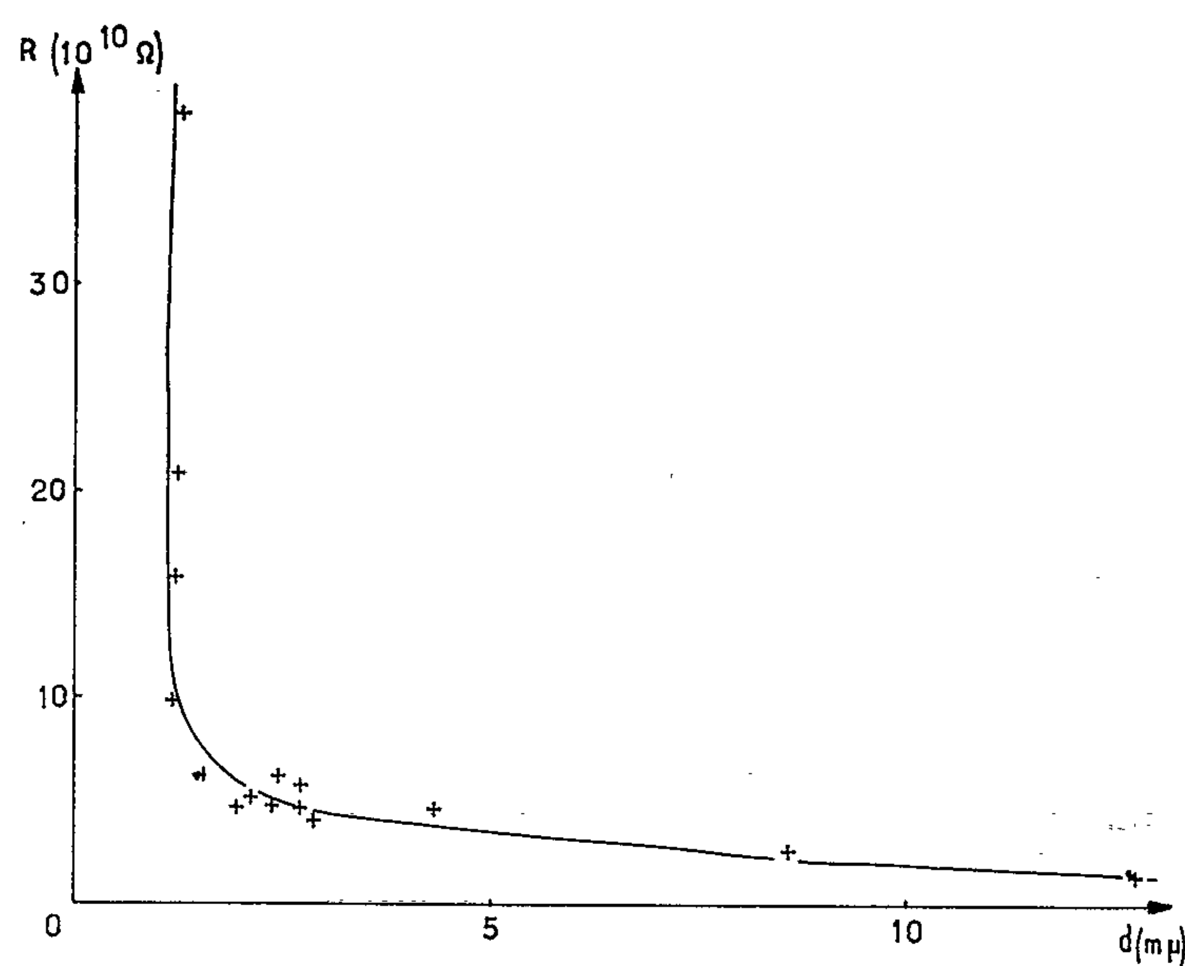


Fig. 3.

Ses variations avec l'épaisseur sont caractérisées par l'existence d'un maximum pour des épaisseurs de l'ordre de 2 à 3 mμ (*fig.* 1), quelle que soit la longueur d'onde. La courbe représentative tend ensuite vers des valeurs non nulles jusqu'aux plus grandes épaisseurs étudiées.

En fonction de la longueur d'onde, nous avons pu vérifier, pour toutes les épaisseurs, que la sensibilité spectrale était bien représentée par les équations de Fowler ([2]), comme le montre la figure 2. On sait que le déplacement de la courbe expérimentale suivant l'abscisse, qui assure la coïncidence avec la courbe théorique, permet de calculer, dans le cas d'un effet photoélectrique externe, le potentiel de sortie. Par analogie,

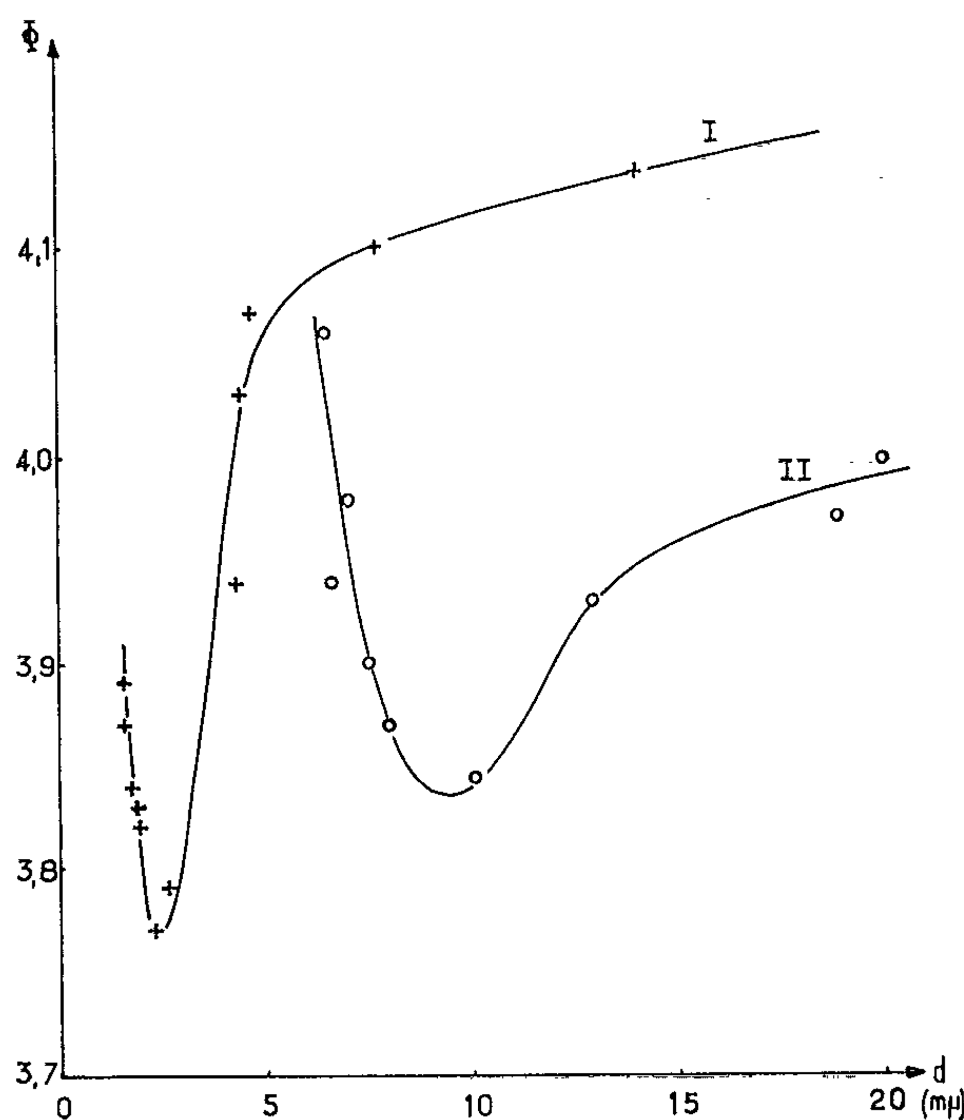


Fig. 4. — Variations du potentiel de photoconduction (courbe I) et du potentiel de sortie (courbe II) en fonction de l'épaisseur des couches.

nous définissons à partir de ce décalage, un potentiel de photoconduction qui est dans ce cas général, différent du potentiel de sortie.

Compte tenu de la structure probablement granulaire des couches les plus minces, on pourrait attribuer ce phénomène à un effet photoélectrique externe, avec passage des électrons de grain à grain. Mais on peut aussi envisager la possibilité d'un effet photoconducteur mettant en jeu des transitions bande à bande.

Cette dernière hypothèse est confirmée par les deux points suivants :

— l'effet étudié est mesurable jusqu'à des épaisseurs supérieures à 10 mμ, pour lesquelles une structure continue ou tout au moins lacunaire est

probable, comme il apparaît sur les variations de la résistance de la couche (*fig.* 3);

— le potentiel de photoconduction, déduit des équations de Fowler, présente, en fonction de l'épaisseur des couches, des variations qui ne coïncident pas avec les variations correspondantes du potentiel de sortie.

Nous nous proposons de développer prochainement l'interprétation de ces résultats.

(1) R. GARRON et M. LIBERMAN, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 583.
(2) R. H. FOWLER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.

(*Laboratoire de Physique expérimentale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure du temps de vie du niveau à 145 keV dans le praséodyme* 141. Note (*) de MM. **Maurice Dorikens, Oscar Segaert** (1), **Jan Demuynck** (1), et Mme **Liliane Dorikens-Vanpraet** (1), transmise par M. Francis Perrin.

Le temps de vie du niveau à 145 keV dans le ^{141}Pr a été mesuré avec un convertisseur temps-amplitude. La période est $T_{1/2} = (2,06 \pm 0,03).10^{-9}$ s.

1. *Introduction.* — Du cérium sous forme de Ce_2O_3, fourni par Johnson et Matthey, a été irradié pendant 7 jours aux neutrons thermiques (flux 4.10^{11} n/s.cm^2) dans le réacteur BR1 à Mol (Belgique). Vu la composition naturelle du cérium, on obtient à côté du ^{141}Ce (32 jours) une série d'autres isotopes dont le ^{143}Ce (33 h) est le plus important. Cinq jours après la fin de l'irradiation, l'activité du ^{143}Ce est inférieure à 1 % de celle du ^{141}Ce. Les mesures ont été faites avec une source datant d'une semaine et, comme contrôle, avec une source datant de 4 mois. Les deux expériences ont donné le même résultat. L'appareillage électronique que nous avons employé est décrit dans une publication précédente (2). Quelques petites améliorations apportées au circuit seront décrites dans (3).

2. *Mesures.* — La figure 1 montre le schéma de désexcitation du ^{141}Pr. Les sources ont été déposées sur un support de Mylar (0,96 mg/cm^2) et couvertes avec du Scotch Tape. Ces sources ont été placées entre deux scintillateurs NE 102. Le premier canal comporte un scintillateur de 3 mm d'épaisseur et couvert de Mylar; le second est composé d'un scintillateur de 15 mm d'épaisseur et couvert de 3 mm d'aluminium. La sélection d'énergie du premier canal correspond à la partie du spectre β ($E_{max} = 435$ keV) qui alimente le niveau en question. La sélection d'énergie du deuxième canal est mise sur le 145 keV γ, qui désexcite le niveau. La calibration en temps du convertisseur est faite par un générateur d'impulsions et une ligne de retard variable (2).

3. *Résultat.* — Une courbe de coïncidences retardées (corrigée pour les coïncidences fortuites) et la calibration de l'échelle temps sont données dans la figure 2. Les points noirs correspondent aux coïncidences retardées; les points blancs représentent le spectre de coïncidences promptes de ^{60}Co, pris dans les mêmes conditions de sélection d'énergie et d'intensité de source. Pour l'analyse des résultats on a utilisé un programme IBM 1620 basé sur une méthode des moindres carrés non linéaire et itérative sur le nombre des coïncidences. Le résultat produisant le meilleur χ^2 correspondait à

$$T_{\frac{1}{2}} = (2,06 \pm 0,03).10^{-9} \text{ s.}$$

La transition ($7/2^+ \rightarrow 5/2^+$; 145 keV) est un mélange (M1, E2). Les mesures de polarisation de Knipper (4) donnent $\delta^2 = 0,0064 \pm 0,0004$. En tenant

compte de cette valeur, le coefficient de conversion totale calculé à l'aide des tables de Rose [5] est $\alpha_{tot} = 0{,}487$. Les probabilités expérimentales de transition correspondant à ces valeurs sont $P_{exp}(M1) = (225{,}3 \pm 3{,}4) \cdot 10^6\, s^{-1}$ et $P_{exp}(E2) = (1{,}5 \pm 0{,}1) \cdot 10^6\, s^{-1}$. Les probabilités théoriques correspondant au modèle à une particule sont [6] $P(M1) = 11 \cdot 10^{10}\, s^{-1}$ et $P(E2) = 1 \cdot 10^6\, s^{-1}$. Ce qui donne un facteur de retardement $R = 500$. La transition γ dans le ^{141}Pr est une transition dont l'élément de matrice peut être calculé par [7]

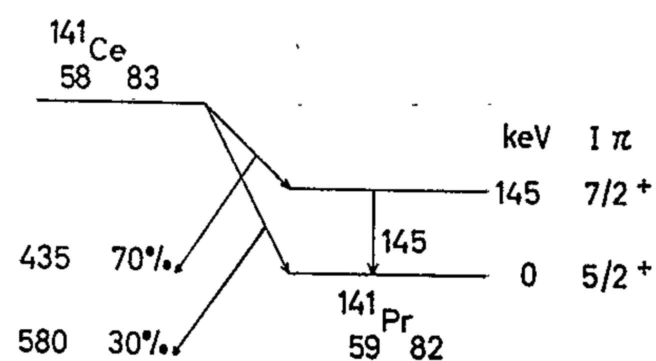


Fig. 1. — Schéma de désexcitation du ^{141}Pr.

$$\mathcal{M}^2_{exp} = (2I + 1)\left(0{,}605 \cdot 10^3 \times E^3_\gamma \times T_{\frac{1}{2}}\right)^{-1},$$

I étant le spin du niveau, E_γ l'énergie de transition (en MeV) et $T_{1/2}$ la période du niveau. La valeur $\mathcal{M}^2_{exp} = 0{,}216$ peut être comparée à la valeur correspondante théorique $\mathcal{M}^2 = 0{,}168$. Cette valeur indiquant

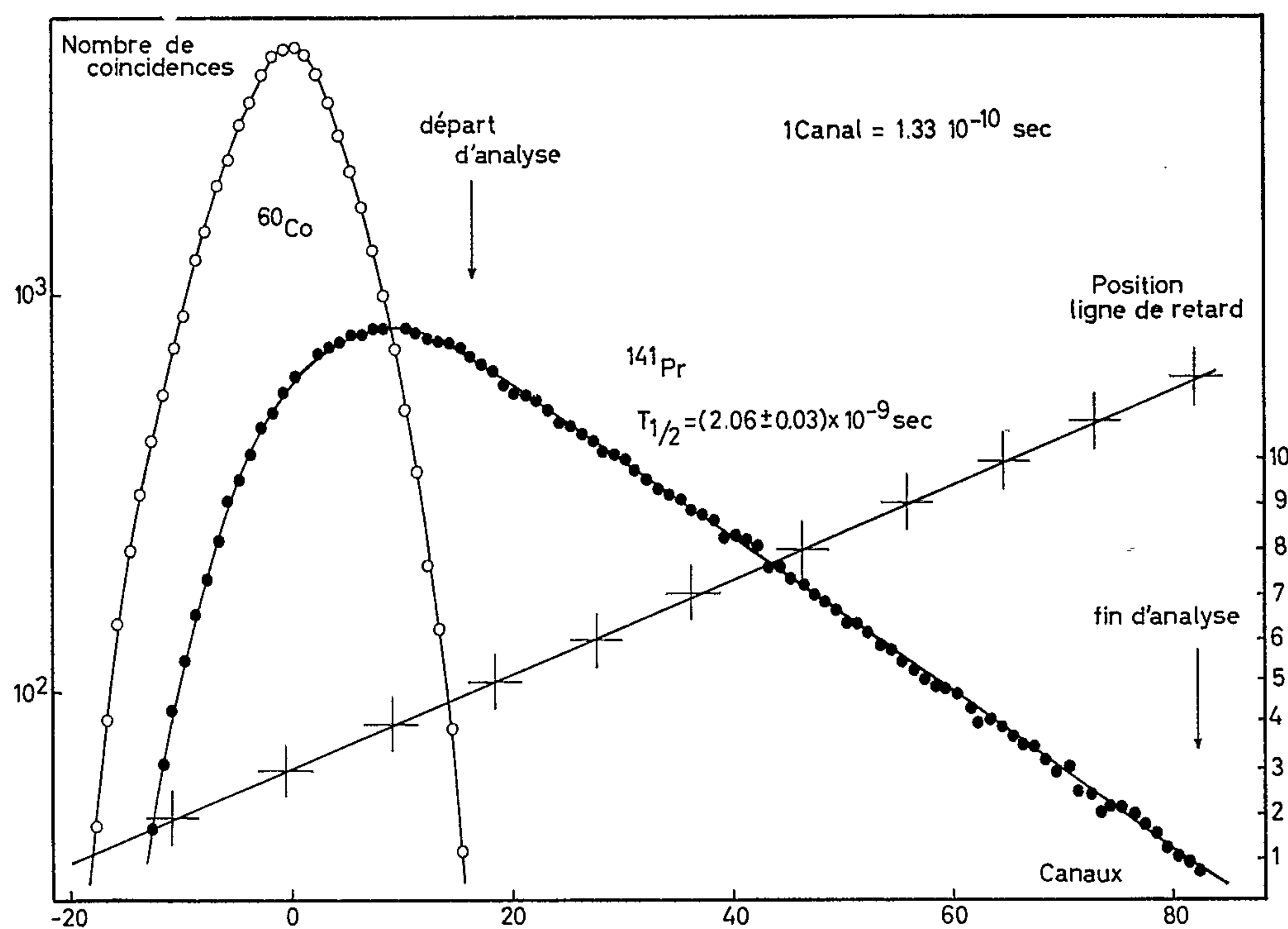


Fig. 2. — Période du niveau à 145 keV du ^{141}Pr.
Calibration amplitude-délai.

une configuration des protons dans l'état fondamental $(g_{7/2})^4 (d_{5/2})^5$. Il est probable qu'un mélange de configuration doit être considéré.

Notre valeur $T^1_{1/2} = (2,06 \pm 0,03) . 10^{-9}$ s confirme les valeurs obtenues par Metzger (8) (2,0 ± 0,3), Berlovich (9) (2,0 ± 0,2), Bonitz (10) (2,0 ± 0,2) et De Waard (11) (1,9 ± 0,2). Elle est en désaccord avec les valeurs obtenues par Burgov (12) (1,61 ± 0,12), Berlovich (13) (2,91) et Gorodetzky (14) (1,87 ± 0,07).

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) Chercheurs de l'I. I. S. N.

(2) M. Dorikens, J. Demuynck, L. Dorikens-Vanpraet et O. Segaert, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 866.

(3) M. Dorikens, J. Demuynck, L. Dorikens-Vanpraet et O. Segaert, à paraître dans *Bull. Soc. Belge Phys.*

(4) A. Knipper, *Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 211.

(5) M. Rose, *Tables of Internal Conversion Coefficients*, North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1958.

(6) S. Moskowski, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 474; *Theory of Multipole Radiation* dans K. Siegbahn, *Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1955.

(7) A. Arima, H. Horie et M. Sano, *Progr. Theor. Phys.*, 17, 1957, p. 567.

(8) J. Metzger, *J. Frankl. Inst.*, 261, 1956, p. 219.

(9) E. Berlovich et Y. Shiliaev, *Inst. Exp. Techn.*, 1, 1959, p. 61.

(10) M. Bonitz et E. Berlovich, *Nucl. Inst.*, 9, 1960, p. 13.

(11) H. De Waard et T. Gerholm, *Nucl. Phys.*, 1, 1956, p. 281.

(12) N. Burgov, A. Davydov et G. Karthason, *Soviet Phys.* J. E. T. P., 9, 1959, p. 1384.

(13) E. Berlovich, G. Bukat, Yu. Gusev, V. Il'in, V. Nikitin et M. Nikitin, *Phys. Lett.*, 2, 1962, p. 344.

(14) S. Gorodetzky, R. Manquenouille, R. Richert et A. Knipper, *Proc. of the Conf. on Electromagnetic Lifetimes and Properties of Nuclear States*, Nuclear Science Series, Report nº 37, N. A. S., Washington, 1962.

(*Natuurkundig Laboratorium, Rijksuniversiteit, Rozier, 6, Gand, Belgique.*)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Étude de l'attaque superficielle d'une cathode de cuivre, polycristalline, par des ions d'argon de faible énergie dans un mécanisme de pulvérisation cathodique.* Note de MM. **Guy Perny, Paul Van Den Berghe et Bernard Laville-Saint-Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

1. Introduction. — De nombreux auteurs se sont attachés à déterminer les directions d'éjection préférentielles d'atomes de cuivre, issus de cuivre monocristallin, en fonction de l'angle du faisceau ionique incident, de la face bombardée et de l'énergie des ions, généralement d'argon [(1) à (6)]. Tous ces auteurs ont repéré la répartition des dépôts de cuivre pulvérisé sur un collecteur de verre. Les résultats concordent pour définir trois directions d'éjection préférentielles. Il s'agit des directions $\perp$ aux plans (110), (100) et (111). La première d'entre elles est privilégiée. Dans le cas du cuivre cubique à face centrée il correspond à la face (110) une distance interréticulaire d inférieure à quatre rayons de l'atome de cuivre. Nous sommes ici dans le cas du processus de focalisation décrit par Silsbee (7); ceux qui correspondent aux directions (100) puis (111) ont été expliqués par Gibson (8), puis Nelson (9). Quelques auteurs ont étudié, de la même façon, la distribution angulaire des atomes pulvérisés sur des cathodes polycristallines de cuivre [(10), (11), (12)], et ont montré l'influence de la température du bloc de cuivre et de l'angle d'incidence du faisceau d'ions incidents sur cette distribution.

Nous nous sommes préoccupés d'examiner directement par diffractométrie des rayons X un bloc de cuivre polycristallin avec lequel nous avons effectué des pulvérisations cathodiques (P. C.) puis nous avons déterminé les valeurs intégrales I $(hkl)^*$ des raies de diffraction des faces (111), (022) et (002). Nous avons considéré les valeurs intégrales des raies de Debye plutôt que leurs intensités en cycles par seconde afin d'éliminer au maximum toutes causes d'erreur, en faisant l'hypothèse que la taille des cristallites reste statistiquement constante durant toute la durée de la P. C.

2. Mode opératoire. — La cathode a été examinée à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un tube au cobalt (15 kV, 10 mA). Après avoir été tourné, le bloc de cuivre a été brossé énergiquement. Des études antérieures nous avaient montré toute l'importance de ce brossage mécanique, dont l'un des effets est d'éliminer en majeure partie la couche de CuO qui se forme sur la cathode déjà à la température ambiante, en présence d'air ou d'oxygène [(13), (14)], ce qui peut modifier, d'une façon importante, les résultats de la P. C. Dans le cas présent, ce brossage avait pour but d'éliminer toute direction d'éjection préférentielle qui aurait pu être introduite par le tournage de la pièce, et de réduire l'importance des plans de clivages (111) introduits par l'usinage.

Nous avons réalisé deux séries d'expériences. Dans la première, les ions A^+ possèdent des énergies comprises entre 1,4 et 1,6 keV, le courant ionique étant de l'ordre de 53,5 mA. Dans la seconde, l'énergie des ions A^+ était comprise entre 1 et 1,3 keV, le courant étant $\sim$ 28 mA. Les paramètres suivants ont été maintenus constants : composition du mélange gazeux, 100 % A; pression de P. C., 10^{-1} torr; distance support-cathode, 1,5 cm; refroidissement de la cathode.

3. RÉSULTATS. — 1° Nous avons vérifié que les atomes pulvérisés le sont préférentiellement dans une direction $\perp$ à la surface de la cathode.

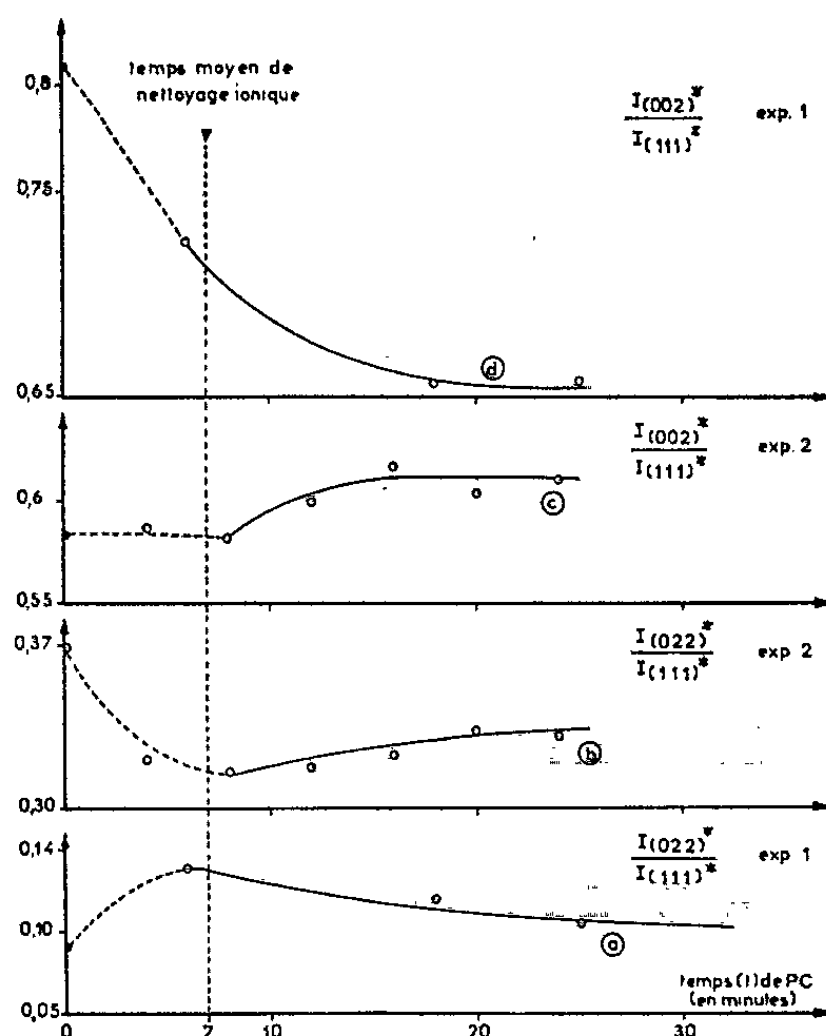


Fig. 1.

On observe en effet sur le collecteur à la $\perp$ de la cathode, un dépôt de cuivre, dont le diamètre est de l'ordre de grandeur de celui du bloc de cuivre. [Légèrement supérieur à cause d'une distorsion accidentelle du champ électrique [15].]

2° *Étude des faces* (022), (002) *et* (111) *sur la cathode en fonction du temps de pulvérisation.* — *a.* Nous avons constaté que l'état d'équilibre, caractérisé par une égale vitesse de disparition des plans cristallins considérés, est atteint d'autant plus rapidement que l'énergie des ions A^+ est plus faible. Les courbes de variation des valeurs intégrales, en fonction du temps, ont alors à l'équilibre des pentes nulles.

La comparaison des valeurs intégrales, obtenues dans les deux séries d'expériences pour les plans de plus forte densité atomique, montre que la pente de la courbe est $>$ 0. Ce résultat pourrait signifier que la dimension du plan (111) augmente; comme ceci est impossible *a priori*, nous

admettrons que les réflexions de Bragg sont exaltées du fait de la disparition d'autres plans. Pour des énergies élevées, enfin, les plans (022) sont, dans un premier stade préférentiellement attaqués.

b. Étudions maintenant les rapports des valeurs intégrales

$$\frac{I\,(002)^*}{I\,(111)^*} \quad \text{et} \quad \frac{I\,(022)^*}{I\,(111)^*}.$$

Nous voyons que la mise en équilibre du système (*fig.* 1, exp. 1), concrétisée par l'obtention de rapports constants et des vitesses égales de disparition des plans, n'est pas encore atteinte après 30 mn de P. C. Par contre, cet état est obtenu avec des ions d'énergie moindre après 16 mn (exp. 2).

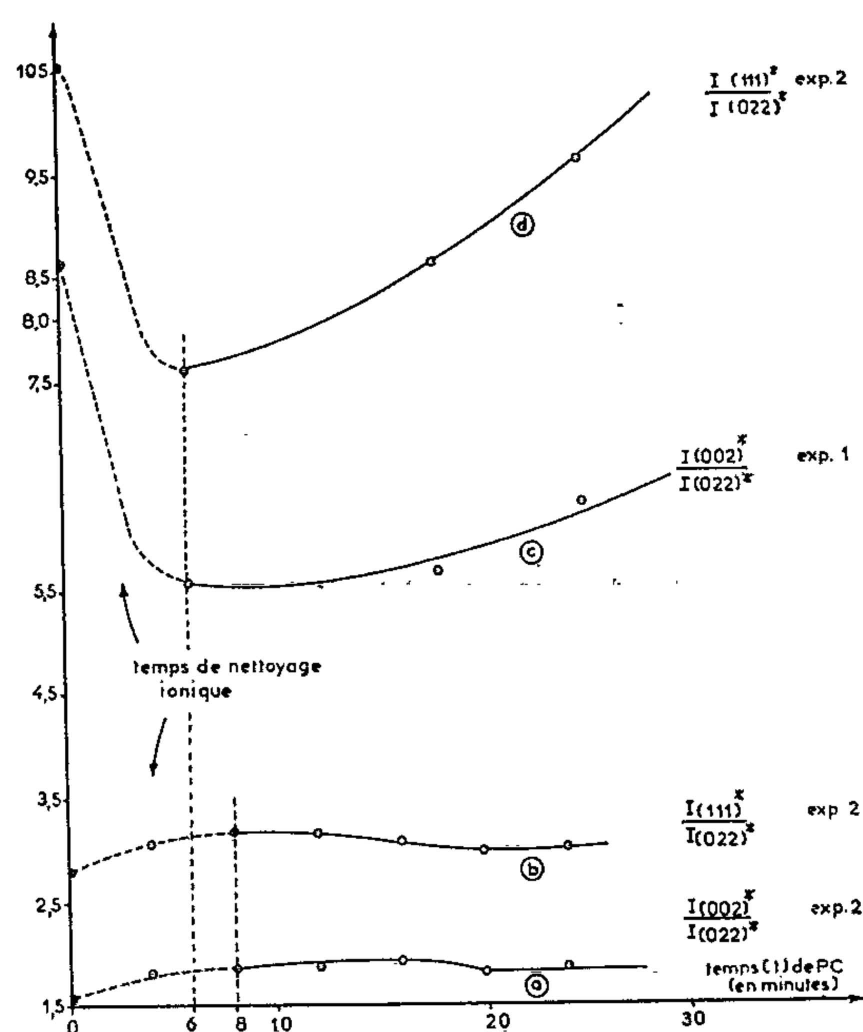


Fig. 2.

c. Si nous examinons les rapports

$$\frac{I\,(002)^*}{I\,(022)^*} \quad \text{et} \quad \frac{I\,(111)^*}{I\,(022)^*}$$

(*fig.* 2), nous voyons très nettement que l'équilibre est atteint rapidement pour des ions d'énergie moindre.

Les figures 1 et 2 montrent que les valeurs I $(hkl)^*$, obtenues lors de l'étude de la cathode immédiatement après le brossage, sont apparemment aberrantes par suite de cette action mécanique qui modifie considérablement l'état de surface. En effet, le bloc de cuivre présente de nombreux défauts et révèle l'existence à sa surface d'une pellicule de CuO à structure désordonnée : le nettoyage ionique élimine une partie de ces défauts; ceci caractérise la première phase de la P. C. De plus, des pointes

pulvérisant davantage qu'une surface plane, nous tendrons vers l'obtention d'une surface où la planéité sera maximale; sa vitesse de nivellement augmentera avec l'énergie des ions A^+. D'où les variations observées en début de P. C.

4. Conclusions. — 1° L'éjection des particules de cuivre lors d'une P. C. par des ions A^+ se fait dans une direction $\perp$ à la surface de la cathode.

2° Le processus dénommé « nettoyage ionique » reste prédominant durant les premières minutes de la P. C., et son importance croît avec l'énergie des ions A^+.

3° Pour des ions A^+ possédant une énergie de l'ordre de 1,6 keV, l'attaque a lieu préférentiellement dans l'ordre décroissant suivant : (022), (002), (111). Ce résultat est en accord avec les études précédemment citées [(1) à (6)].

Pour des ions A^+, d'environ 1,3 keV, l'attaque a lieu préférentiellement sur les plans (111), puis sur les plans (002) et (022), plans qui ont des vitesses d'attaque très voisines.

Les ions A^+ incidents, qui possèdent dans ce cas des énergies plus faibles que précédemment, ont un pouvoir de pénétration dans le cristal moins important. La probabilité de chocs efficaces, entre les ions A^+ et les atomes de cuivre, sera donc maximale dans le plan de plus forte densité atomique, donc dans le plan (111).

4° L'existence d'un état d'équilibre dépendant de l'énergie des ions incidents, montre que des précautions sont à prendre durant les premières minutes d'une P. C. afin d'éliminer ces attaques préférentielles.

(1) G. K. Wehner, *Appl. Sc. Res. Hague*, B, 5, 1957, p. 334-336.
(2) G. K. Wehner, *Proc. 3rd int. Conf. ionz. Phen. Gases*, Venise, 1957, p. 1135-1144.
(3) V. E. Jurascova, *Soviet. Phys. Tech. Phys.*, 3, 1958, p. 1086.
(4) P. K. Rol, J. M. Fluit, F. P. Viehböck et M. de Jong, *4th int. Conf. ionz. Phen. Gases*, Uppsala, 1959, p. 257-259.
(5) Kœdam, *Proc. 4th int. Conf. ionz. Phen. Gases*, Uppsala, 1959, p. 252-254.
(6) Mme N. Colombie et M. Phan Van Chong, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1061.
(7) R. H. Silsbee, *J. Appl. Phys.*, 28, n° 11, 1957, p. 1246-1250.
(8) J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram et G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, 120, n° 4, 1960, p. 1229-1253.
(9) R. S. Nelson et M. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 259, 1961, p. 458-479.
(10) P. K. Rol, H. M. Fluit et J. Kistemaker, *Proc. 3rd int. Conf. ionz. Phen. Gases*, Venise, 1957, p. 871-876.
(11) B. Cobić et B. Perović, *Proc. 4th int. Conf. ionz. Phen. Gases*, Uppsala, 1959, p. 260-262.
(12) P. K. Rol, *Thèse*, Amsterdam, 1960.
(13) P. Rœsler, *Diplôme d'Études supérieures*, Strasbourg, 1964.
(14) B. Laville-Saint-Martin, G. Perny et J. Jaeger, *J. Phys. Rad.*, 1964 (sous presse).
(15) G. Perny, B. Laville-Saint-Martin, P. Rœsler et B. Haller, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 5.

(Laboratoire de Physicochimie des Couches minces solides de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.)

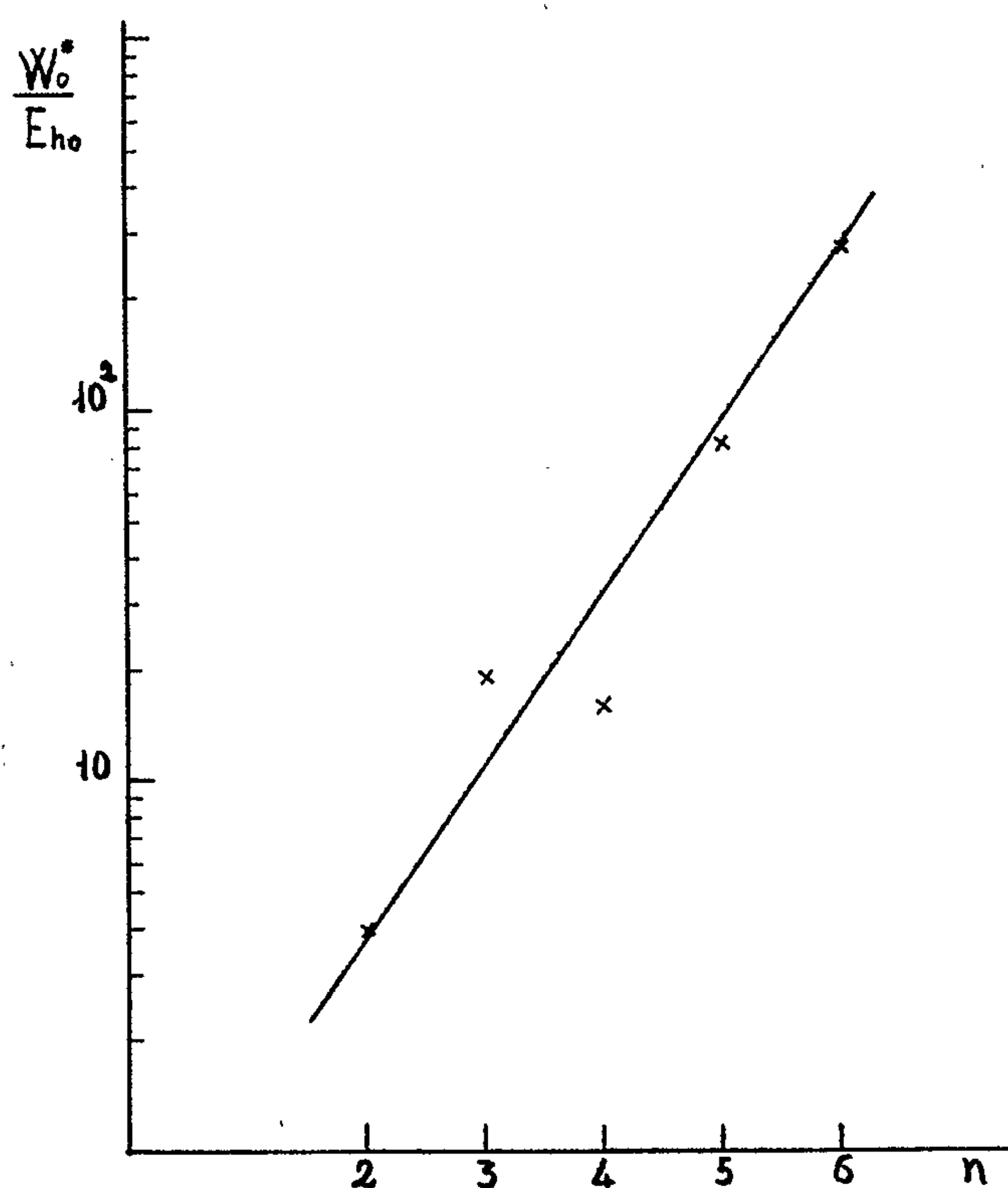
CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur une méthode de calcul approché de l'énergie d'hybridation des éléments.* Note de MM. **Francis Bailly** et **Piétrino Manca**, présentée par M. Georges Champetier.

L'énergie d'hybridation E_h d'un élément a été définie par Pauling (1). Elle représente l'énergie qu'il faut fournir à l'atome de l'élément considéré pour l'amener à l'état liant maximal, ou état de valence, ainsi que l'a dénommé Coulson (2).

L'énergie de cet état ne peut être mesurée directement (parce qu'il ne s'agit pas d'un état spectroscopique). Elle a fait l'objet de déterminations théoriques à partir des calculs de Slater (3). En particulier, Skinner et Pritchard (4) ont calculé les énergies d'hybridation des atomes correspondant aux deux premières lignes de la classification de Mendeleieff, dans leurs divers états excités.

Nous nous proposons de montrer ici qu'il est possible de calculer simplement ces énergies pour tous les éléments à partir des valeurs connues pour les éléments de la première ligne.

Méthode de calcul. — L'énergie d'hybridation des électrons de valence d'un atome dans un état spectroscopique donné dépend de l'énergie W^*



que possèdent ces électrons. Celle-ci peut être déterminée au moyen de la relation

$$W^* = \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} 13{,}54 \text{ eV}, \quad (1)$$

Z^* est alors la charge nucléaire effective calculée par la méthode de Slater [3] et n^* le nombre quantique total apparent.

Nous supposons que l'énergie d'hybridation, dans une colonne donnée du tableau périodique, est proportionnelle à W^*

$$\frac{E_h}{E_{h_0}} = \frac{W^*}{W_0^*}, \quad (2)$$

W_0^* et E_{h_0} sont respectivement l'énergie des électrons et l'énergie d'hybridation de l'élément de la première ligne de la colonne considérée. Pour calculer Z^*, nous évaluons l'effet d'écran exercé par les électrons des couches internes sur les électrons périphériques dans leur ensemble, c'est-à-dire sans tenir compte de l'effet d'écran des électrons périphériques entre eux.

TABLEAU I.

Elément.	W^* (eV).	$E_p - E_s$ [a] (eV).	E_h [b] (eV).	E_h [c] (eV).	État de valence.
C	62,5	4,16	3,98	3,98	$sxyzV_4$
Si	40,7	4,14	2,08	2,54	
Ge	29,9	~4,7 [d]	–	1,9	
Sn	25,6	4,91	–	1,63	
Pb	24	4,96	–	1,51	
B	36,9	3,58	1,94	1,94	$sxyV_3$
Al	26,6	3,61	1,30	1,40	
Ga	20,0	4,82	–	1,05	
In	17,1	4,65	–	0,89	
N	95	–	1,18	1,18	s^2xyzV_3
P	57,7	–	0,70	0,72	
As	41,7	–	–	0,52	
Sb	35,7		–	0,45	
Bi	32,4	–	–	0,40	
Be	17,9	2,72	4,60	4,60	sxV_2
Mg	15,4	2,71 [e]	4,16	3,96	
Zn	12,1	4	–	3,12	
Cd	10,3	3,73	–	2,65	
Hg	9,43	3,43	–	2,44	
Sr	8,65	1,80	–	2,20	
Ba	7,86	1,56	–	2,02	
O	134	–	0,49	0,49	$s^2x^2yzV_2$
S	78	–	0,30	0,29	
Se	55,5	–	–	0,20	
Te	47,5	–	–	0,18	

[a] *Voir* [5].
[b] Calculé d'après [4].
[c] Calculé d'après la relation (2).
[d] Valeur moyenne obtenue par interpolation.
[e] *Voir* [6].

Résultats. — Le tableau I compare les valeurs de E_h calculées de cette façon, aux valeurs déterminées dans [4] pour les états de valence les plus courants. On constate que l'accord est bon; l'écart observé pour le silicium peut provenir de l'indétermination sur l'énergie de promotion de cet élément entre l'état s^2p^2 et l'état sp^3. En effet, l'énergie E_h a toujours été déduite de l'énergie donnée dans [4] par soustraction de l'énergie de promotion.

Discussion. — La relation (2) met en évidence le paramètre de pente W_0^*/E_{h_0}. Ce paramètre est différent pour chaque colonne du tableau de Mendeleieff et se rapporte toujours aux éléments de la première ligne. Cette constatation indique que W_0^*/E_{h_0} dépend essentiellement du nombre n d'électrons périphériques.

La figure 1 relie W_0^*/E_{h_0} à ce nombre n, pour les différentes colonnes. On constate qu'on a approximativement

$$\text{Log}\frac{W_0^*}{E_{h_0}} = \alpha n + \beta \qquad (\alpha, \beta = \text{Cte}). \tag{3}$$

Les déviations enregistrées pour les éléments 3 et 4 peuvent provenir de l'indétermination sur les valeurs de [4].

L'accord des valeurs calculées ici avec celles de la référence [4], pour les éléments de la deuxième ligne du tableau de Mendeleieff, ainsi que la relation simple (3), obtenue entre la pente W_0^*/E_{h_0} et le nombre d'électrons périphériques, montrent que les hypothèses faites sont acceptables, et valident *a posteriori* les valeurs de E_h données au tableau I, colonne *c*.

(1) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 3e édition, New York, 1960.

(2) C. A. COULSON, *Valence*, Oxford University Press, Londres, 1961.

(3) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 1293.

(4) H. A. SKINNER et H. O. PRITCHARD, *Trans. Farad. Soc.*, 49, 1953, p. 1254.

(5) C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, Circ. no 467, N. B. S., Washington, 1, 2, 3, 1949-1958.

(6) R. B. BACHER et S. GOUDSMIT, *Atomic Energy States*, Mc Graw-Hill, New York, 1932.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Istituto di Fisica dell'Universita di Cagliari, Italie.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude radiocristallographique de la 2.5-dibromo-p-benzoquinone.* Note de MM. **Raymond Weiss**, **Bernard Rees** et **Richard Haser**, transmise par M. Jean Wyart.

Le dérivé 2.5 dibromé de la *p*-benzoquinone appartient au système monoclinique; le groupe de symétrie est P $2_1/a$. La maille monoclinique contient deux molécules $C_6H_2Br_2O_2$. Les coordonnées atomiques x et y ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd.

La détermination de la structure cristalline et moléculaire de la tétrachloro-*p*-benzoquinone par Chu, Jeffrey, Sakurai (1) et Ueda (2) a montré que, dans ce composé, les atomes d'oxygène et de chlore s'écartent du plan moyen de la molécule d'environ 0,06 Å. La molécule de *p*-benzoquinone, par contre, est plane dans les limites de la précision atteinte (l'écart par rapport au plan moyen est inférieur à 0,007 Å) (3).

Une autre particularité intéressante de la structure cristalline de la tétrachloro-*p*-benzoquinone réside dans les distances intermoléculaires observées. La distance entre l'atome de carbone d'un groupe carbonyle et l'atome d'oxygène d'une molécule voisine est nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals du carbone et de l'oxygène.

Ces résultats nous ont conduits à entreprendre une étude structurale d'un certain nombre de dérivés dihalogénés de la *p*-benzoquinone (2.5-dibromo, 2.5-dichloro, 2.5-chlorobromo, 2.6-dibromo et 2.6-dichloro-*p*-benzoquinone).

La présente Note rend compte des résultats partiels obtenus dans l'étude de la structure cristalline et moléculaire de la 2.5-dibromo-*p*-benzoquinone.

Ce composé a été préparé selon une méthode indiquée par Sarauw (4). Il cristallise dans le système monoclinique. Les cristaux se présentent en prismes, les formes dominantes sont {110} et {001}.

Les paramètres cristallins et le groupe de symétrie ont été déterminés par enregistrement de l'espace réciproque à l'aide d'une chambre de Weissenberg et indexation du diffractogramme obtenu avec un diffractomètre Philips.

Les valeurs des paramètres cristallins, trouvées après affinement (5) sont :

$$a = 10,214 \pm 0,007\ \text{Å}, \qquad b = 5,654 \pm 0,004\ \text{Å},$$
$$c = 6,173 \pm 0,004\ \text{Å}, \qquad \beta = 91°58' \pm 10'.$$
$$(\text{Cu}K_\alpha = 1,5418\ \text{Å}).$$

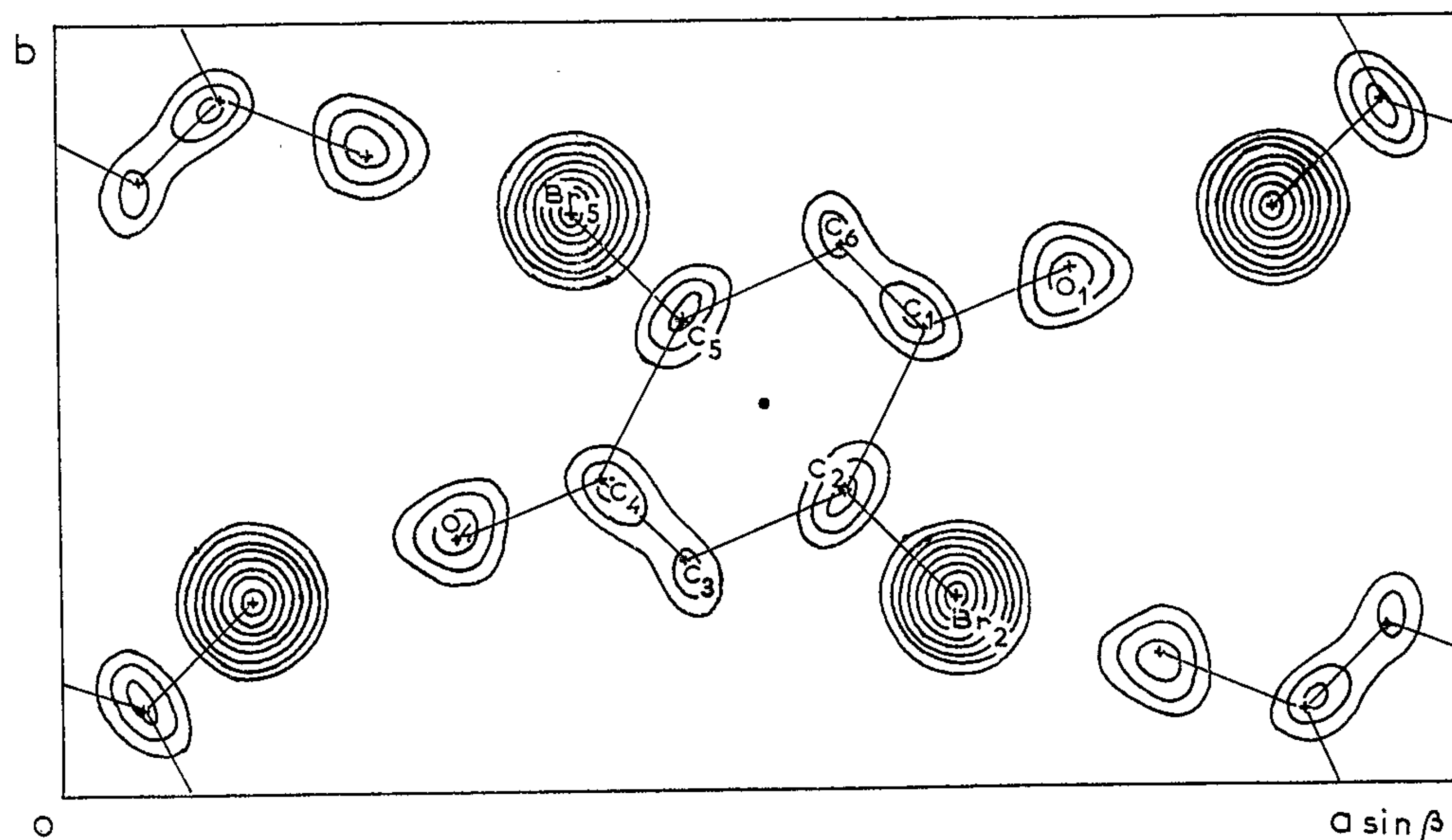
La densité expérimentale ($dm = 2,43$) conduit au nombre de 2 mol de $C_6H_2Br_2O_2$ par maille ($dc = 2,48$).

Le groupe de symétrie est P $2_1/a$ (extinctions systématiques relevées : réflexions *hol* telles que $h = 2n + 1$ et *oko* telles que $k = 2n + 1$).

La molécule possède donc un centre de symétrie et l'unité asymétrique contient un atome d'oxygène, un atome d'hydrogène, un atome de brome et trois atomes de carbone.

L'enregistrement de la strate *hko* de l'espace réciproque a été effectué avec une chambre de Weissenberg, munie d'un dispositif intégrateur. Les intensités des réflexions ont été mesurées par microdensitométrie. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée (dimensions du cristal utilisé : 0,1 × 0,1 × 0,4 mm).

La projection de la fonction de Patterson parallèlement à $\vec{c}$ a permis la localisation des atomes de brome. Les coordonnées x et y des atomes



Projection de la densité électronique suivant $\vec{c}$.
Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 2 en 2 $e/Å^2$ pour les pics carbone et oxygène et de 10 en 10 pour les pics brome.

d'oxygène et de carbone ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd. Ces coordonnées ont été affinées par la méthode de la série différence ([6]). Trois fonctions différence ont conduit aux valeurs suivantes des coordonnées x et y et des facteurs de température isotropes :

	x.	y.	B(Å²).	$\sigma(x) = \sigma(y)$ (Å).
Brome₂	0,1366	0,2500	3,85	$2,5.10^{-3}$
Oxygène₁	0,218	−0,173	4	$3\ .10^{-2}$
Carbone₁	0,117	−0,096	3	3 »
Carbone₂	0,057	0,112	3	3 »
Carbone₃	−0,057	0,204	3	3 »

Les fonctions différence montrent clairement que les facteurs de température du brome et de l'oxygène sont en fait anisotropes.

Les déviations standard σ ont été calculées à partir de la dernière fonction différence :

$$\sigma(x) = \frac{\left\{ \overline{\left[\frac{\partial(\rho_0 - \rho_c)}{\partial(x)} \right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}}{\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2}} \quad (^6)$$

la moyenne étant faite sur toute la projection de la maille, sauf dans un rayon de 1 Å autour de la projection de l'atome de brome.

La figure 1 représente la projection de la densité électronique suivant $\vec{c}$.

Le coefficient $R = \Sigma \| F_0 | - | F_c \| / \Sigma | F_0 |$, calculé avec les coordonnées données plus haut, a été trouvé égal à 0,078 si l'on ne tient compte que des intensités mesurables, et à 0,124 avec tous les *hko* à l'intérieur de la sphère limite du réseau réciproque ($\sin \Theta_{max} = 0{,}95$).

Cette étude sera complétée par une projection de la structure parallèlement à $\vec{b}$. Une étude tridimensionnelle de la structure de la 2.5-dichloro-*p*-benzoquinone, composé isotype du précédent, sera entreprise.

(1) S. S. C. Chu et T. Sakurai, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 661.
(2) I. Ueda, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 1185.
(3) J. Trotter, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 86.
(4) E. Sarauw, *Annalen*, 209, 1881, p. 112.
(5) D. Grandjean, J. P. Wendling, R. Strosser et R. Weiss, *Bull. Soc. franç. Min. et Cristall.*, 86, 1963, p. 424 et 87, 1964, p. 87.
(6) W. Cochran, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 81-92.

(*Laboratoire de Chimie structurale, Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Composés organostanniques. Fréquences des vibrations caractéristiques du groupement* SnOC *dans des organoalcoxyétains.* Note de Mmes **Annette Marchand**, **Jacqueline Mendelsohn** et M. **Jacques Valade**, présentée par M. Georges Champetier.

L'examen des spectres infrarouges de six alcoxytributylétains permet de préciser la position des vibrations de valence ν_a (SnOC) et ν_s (SnOC).

L'étude spectroscopique d'éthers-oxydes, d'alcoxysilanes et de siloxanes a permis de préciser les vibrations fondamentales caractéristiques des groupements COC, SiOC et SiOSi ([1]). Ces recherches sont étendues au groupement SnOC des organoalcoxyétains.

Dans ce domaine, quelques dialcoxydialkylétains $R_2Sn(OR')_2$ ont déjà fait l'objet de différents travaux [([2]), ([3])]. A notre connaissance, la seule molécule de type R_3SnOR', examinée en spectroscopie infrarouge est $(C_2H_5)_3SnOCH_3$: Vyshinskii ([3]) remarque une forte absorption vers 1050-1070 cm^{-1} sans en donner d'attribution.

Nous rapportons ici les premiers résultats concernant une série d'alcoxytributylétains de formule $(C_4H_9)_3SnOR$. Les composés étudiés sont numérotés de [I] à [VI] pour respectivement $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, iso-C_3H_7 et tert-C_4H_9.

Les dérivés [I], [II], [III] et [V] ont été préparés par réaction de $(C_4H_9)_3SnCl$ avec l'alcoolate de sodium correspondant ([4]). On obtient par action des acétates de butyle et de tertiobutyle sur $(C_4H_9)_3SnOCH_3$ une transalcoxylation qui a permis d'isoler les composés [IV] et [VI] ([5]).

Les spectres infrarouges de toutes ces molécules, à l'état pur et en solution, ont été enregistrés entre 3 600 et 400 cm^{-1}; le sulfure de carbone réagit sur les dérivés alcoxylés de l'étain et n'a pu être employé.

De façon générale, pour le groupe SnOC, la position des vibrations de valence antisymétrique ν_a (SnOC) et symétrique ν_s (SnOC), résultant du couplage des vibrateurs SnO et CO, n'a jamais été déterminée ([6]). On peut prévoir leur domaine d'absorption connaissant celui des vibrateurs triatomiques COC et SnOSn.

Pour les éthers-oxydes, la moyenne des fréquences des vibrations de valence ν_a(COC) et ν_s(COC) est de 970 cm^{-1} ([1]). Pour l'hexaméthyldistannoxane, Kriegsmann ([7]) donne la position des deux vibrations ν(SnOSn) : $\nu_a = 737$ cm^{-1} et $\nu_s = 415$ cm^{-1}, d'où $\nu_{moyen} = 576$ cm^{-1}. L'étude de l'hexabutyldistannoxane nous permet de placer ν_a(SnOSn) à 784 cm^{-1} et ν_s(SnOSn) à 407 cm^{-1}, d'où $\nu_{moyen} = 595$ cm^{-1}.

Le couplage tendant à écarter les fréquences, on peut attendre la vibration ν_a(SnOC) au-dessus de 970 cm^{-1} et la vibration ν_s(SnOC) au-dessous de 595 cm^{-1} dans les molécules envisagées.

Vibrations de valence antisymétriques ν_a (SnOC). — Les spectres des composés [I], [III], [IV], [V] et [VI] présentent tous une très forte absorption entre 1100 et 960 cm^{-1}, que nous attribuons aux vibrations antisymétriques ν_a(SnOC).

En effet, ces bandes intenses, qui n'apparaissent pas sur les spectres de $(C_4H_9)_4Sn$, $(C_4H_9)_3SnCl$, $[(C_4H_9)_3Sn]_2O$ et $[(C_4H_9)_3Sn]_2$ enregistrés dans les mêmes conditions, se trouvent dans le domaine de fréquences prévu. D'autre part, elles sont déplacées vers les basses fréquences quand on utilise un solvant donneur de protons comme le chloroforme, ce qui confirme l'attribution proposée (tableau).

Dans le composé [II], les deux bandes fortes relevées à 1100 et 1058 cm^{-1} dans le tétrachlorure de carbone sont abaissées toutes deux d'environ 5 cm^{-1} dans le chloroforme. Les intensités relatives des deux bandes étant modifiées, nous interprétons ce dédoublement par une résonance de Fermi entre la vibration ν_a (SnOC) et une vibration provenant du groupement éthyle comme nous l'avons proposé dans le cas de l'éthoxytriméthylsilane [1].

Fréquences des vibrations ν_a (SnOC) et ν_s SnOC de quelques alcoxytributylétains $(C_4H_9)_3SnOR$.

		ν_a (SnOC).				ν_s (SnOC).	
		CCl_4.		$CHCl_3$.		C_6H_{14}.	
n°	R.	ν.	ε.	ν.	ε.	ν.	ε.
I	CH_3	1069 (*)	530	1056	265	520	90
II	C_2H_5	1100	270	1097	130	513 (*)	35
		1058	330	1053	250		
III	C_3H_7	1070 (*)	230	1057	170	513 (*)	30
IV	C_4H_9	1076	190	1071 (*)	170	509 (*)	30
V	iso-C_3H_7	976	390	969	460	513 (*)	30
VI	tert-C_4H_9	961 (*)	205	946	215	510 (*)	25

ν, fréquence (en cm^{-1}); ε, coefficient d'extinction moléculaire (en l.mole^{-1}.cm^{-1}).

(*) Fréquence attribuée à plusieurs vibrations.

Spectrographe Leitz : prisme de ClNa (largeur de fente spectrale : 2,5 cm^{-1}) pour la région 1400-650 cm^{-1}. Prisme de KBr (largeur de fente spectrale : 5 cm^{-1}) pour la région 750 à 400 cm^{-1}. Réseaux pour les autres domaines.

Les concentrations c des composés [I] à [VI] et les épaisseurs de cellule l étaient de l'ordre de :
— dans CCl_4 : $c = 0{,}04$ à $0{,}2$ Mole/l et $l = 0{,}2$ à $0{,}4$ mm ;
— dans $CHCl_3$: $c = 0{,}1$ à $0{,}2$ Mole/l et $l = 0{,}1$ à $0{,}2$ mm ;
— dans C_6H_{14} : $c = 0{,}4$ à $0{,}6$ Mole/l et $l = 0{,}2$ à $0{,}5$ mm.

Tous les spectres de ces composés tributylés présentent deux bandes faibles à 1070 et 960 cm^{-1}; ces dernières sont liées vraisemblablement à la présence du groupe $(C_4H_9)_3Sn$— puisqu'elles sont peu modifiées par effet de solvant. Dans certains cas, elles se superposent aux bandes

attribuées à ν_a(SnOC) perturbant leur coefficient d'extinction moléculaire ε comme on peut le remarquer dans le tableau.

VIBRATIONS DE VALENCE SYMÉTRIQUES ν_s(SnOC). — Dans la région 400-600 cm^{-1}, la comparaison des spectres des composés [I] à [VI] à ceux du tétrabutylétain et des hexaméthyldistannoxane et -distannane permet de situer la vibration ν_s(SnOC) entre 525 et 500 cm^{-1}.

Pour le composé [I], on distingue nettement deux bandes d'intensité différente. Celle de plus basse fréquence $\nu = 506\ cm^{-1}$ ($\varepsilon = 60$) pourrait correspondre à la vibration $\nu_s(SnC_3)$ [(2), (7), (8)] : on l'observe dans les autres composés contenant le groupement $(C_4H_9)_3Sn$—. La deuxième bande située à 520 cm^{-1} ($\varepsilon = 88$) est attribuée à ν_s(SnOC).

Dans les spectres des autres composés alcoxylés, apparaît un massif extrêmement large (20 cm^{-1}) dont le maximum d'intensité se situe vers 510 cm^{-1}. Nous pensons que cette absorption provient de la vibration ν_s(SnOC) superposée à la vibration $\nu_s(SnC_3)$. De plus, la bande attribuée à $\nu_s(SnC_3)$ est souvent très large comme cela a été signalé (9).

Ces premiers résultats font ressortir la similitude qu'on pouvait attendre dans les spectres des molécules dont les groupements caractéristiques, SnOC et SiOC, ne diffèrent que par l'hétéroatome :

— dédoublement de la vibration ν_a pour C_2H_5OM— (M = Sn ou Si);

— très basse fréquence pour ν_a dans le cas de iso-C_3H_7OM— et tert-C_4H_9OM— ;

— superposition des fréquences $\nu_s(MC_3)$ et ν_s(MOC).

(1) A. MARCHAND, J. VALADE, M. T. FOREL, M. L. JOSIEN et R. CALAS, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 1142; A. MARCHAND, M. T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 343.

(2) F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES et H. A. WILLIS, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 51.

(3) N. N. VYSHINSKII et N. K. RUDNEVSKII, *Optics and Spectrosc.*, 10, 1961, p. 421.

(4) G. P. MACK, U. S. Patent, 2.745.820, cité dans *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 6219.

(5) J. VALADE et M. PEREYRE, *Comptes rendus*, 254, 1963, p. 3693.

(6) Nous ne parlerons pas des vibrations de déformation δ (SnOC) qui se trouvent hors du domaine de fréquences étudié.

(7) H. KRIEGSMANN, H. HOFFMANN et S. PISCHTSCHAN, *Z. anorg. algm. Chem.*, 315, 1962, p. 283.

(8) H. KRIEGSMANN et S. PISCHTSCHAN, *Z. anorg. algm. Chem.*, 308, 1961, p. 212.

(9) F. K. BUTCHER, W. GERRARD, E. F. MOONEY, R. G. REES, H. A. WILLIS, A. ANDERSON et H. A. GEBBIE, *J. Organometallic Chemistry*, 1, 1964, p. 431.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation d'acétals du furfural en synthèse diénique.* Note (*) de MM. **Maurice Lamant**, **Louis Mavoungou Gomès** et **Olivier Riobé**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'acétylène dicarboxylate de méthyle condensé avec les acétals du furfural conduit aux acétals du formyl-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo (2.2.1) heptadiène-2.5. Ces dérivés sont en général cristallisés; par hydrogénation partielle on obtient des acétals du formyl-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo (2.2.1) heptène-2, composés facilement craqués par chauffage en éthylène et acétals du formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne.

Si le furanne et ses dérivés alcoylés se prêtent bien à la synthèse diénique, par contre la présence en α dans le noyau de substituants attracteurs d'électrons (—CHO, —CN, —NO_2, —COOR, —COR) interdit la réaction avec l'anhydride maléique ([1]). Ce manque d'activité est attribué communément à la conjugaison du carbonyle avec le noyau furannique. Nous avons pensé faire disparaître cet effet de conjugaison en transformant la fonction aldéhyde du furfural en acétals ouverts (I) ou cycliques (II).



Pour l'extension de notre travail nous avons joint à ces acétals, *le diacétate de furfurylidène* ([2]) (R = $COCH_3$) préparé selon *Organic Syntheses*.

a. Préparation d'acétals du furfural. — En utilisant la technique de Salmi et Jansson ([3]), on chauffe le furfural avec des alcools et des diols en présence d'acide *p*-toluène sulfonique.

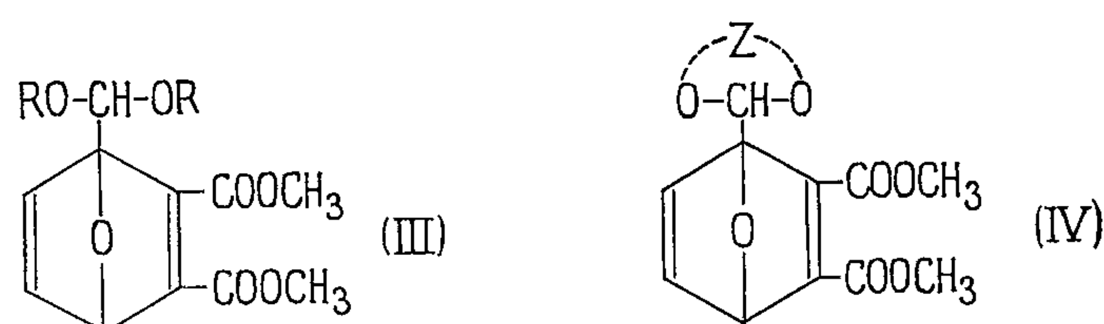
Avec les alcools, nous obtenons les acétals ouverts (I) [R = C_2H_5 ([4]), *n*-C_3H_7, *n*-C_4H_9 ([5])]. L'un d'entre eux ne semble pas avoir été signalé : le *(di-n-propoxy)-méthyl-2 furanne* ($C_{11}H_{17}O_3$), (R = *n*-C_3H_7), $É_{16}$ 105°; n_D^{13} 1,4490; d_4^{16} 0,971.

Analyse : calculé %, C 66,66; H 9,09; trouvé %, C 66,80; H 9,20.

Les diols utilisés sont l'éthylène glycol ([3]) [Z = —$(CH_2)_2$—], le triméthylène glycol ([3]) [Z = —$(CH_2)_3$—] et le méthyl-2 pentanediol-2.4, ou hexylène glycol commercial. Ce dernier devait nous permettre d'obtenir des dérivés plus facilement cristallisables (II) et d'étudier son comportement à la chaleur : il a donné dans des conditions très favorables, le *(α-furyl)-2 triméthyl-4.4.6 métadioxanne* ($C_{11}H_{16}O_3$) (II) Z = —$C(CH_3)_2$—CH_2—$CH(CH_3)$, $É_{11}$ 116°; $n_D^{13,5}$ 1,4810; d_4^{17} 1,058.

Analyse : calculé %, C 67,35; H 8,16; trouvé %, C 66,90; H 8,25.

b. Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur les acétals du furfural. — L'acétylène dicarboxylate de méthyle réagissant sur les acétals (I) et (II), donne des produits de condensation qui répondent à la formule générale des *acétals du formyl*-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *oxa*-7 *bicyclo* (2.2.1) *heptadiène*-2.5.



La réaction s'opère en chauffant à reflux dans le benzène ou le toluène, l'acétal avec le diester. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite. Les produits obtenus cristallisent très difficilement. Il faut amorcer la cristallisation par vigoureuse agitation à — 20°. Mais dans le cas des acétals (III) ($R = n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$) les produits huileux, même filtrés sur colonne d'alumine, restent impurs et n'ont pu être analysés.

La masse moléculaire déterminée par saponification, les constantes et les analyses des dérivés qu'on a pu obtenir bien cristallisés, ont été réunies dans le tableau I.

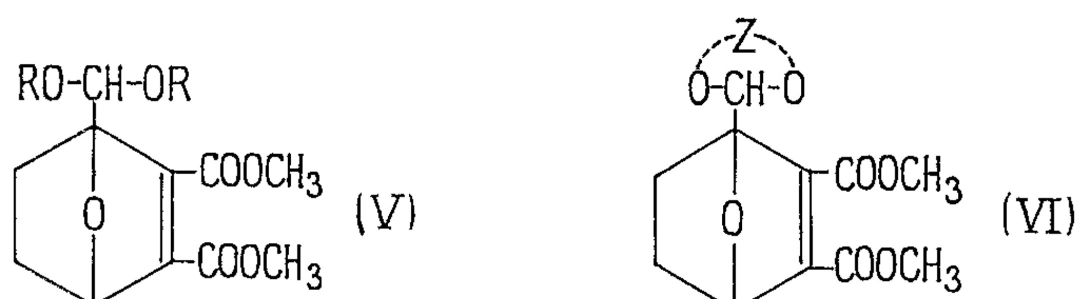
TABLEAU I.

	R ou Z.	Formule brute.	F (°C.)	M calc.	M tr.	C (%) calc.	C (%) tr.	H (%) calc.	H (%) tr.
(III)	$-C_2H_5$	$C_{15}H_{20}O_7$	67	312	310	57,69	57,80	6,41	6,30
(III)	$-CO-CH_3$	$C_{15}H_{16}O_9$	81	340	337	52,94	52,50	4,70	4,75
(IV)	$-CH_2-CH_2-$	$C_{13}H_{14}O_7$	69	282	279	55,32	55,45	4,96	5,00
(IV)	$-CH_2-CH_2-CH_2-$.	$C_{14}H_{16}O_7$	85	296	294	56,75	56,80	5,40	5,50
(IV)	$-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$	$C_{17}H_{22}O_7$	113	338	336	60,35	60,20	6,51	6,50

La structure des dérivés (III) et (IV) est confirmée par la spectrographie infrarouge effectuée en solution chloroformique ou tétrahydrofurannique. On constate la disparition des bandes d'absorption du noyau furannique et de la raie acétylénique. A la raie $\nu_{C=O}$ (ester) à 1717 cm^{-1} s'ajoute une raie $\nu_{C=C}$ très intense à 1625 cm^{-1}, caractéristique d'une conjugaison entre la double liaison endocyclique et les fonctions ester.

c. Hydrogénation partielle des dérivés (III) *et* (IV). — Sous pression normale et en présence de charbon palladié à 10 %, seule la double liaison Δ_5 la moins substituée est saturée. On constate que la vitesse d'hydrogénation

varie suivant le solvant employé. Rapide dans l'éthanol (réaction très exothermique), elle décroît dans le méthanol et encore plus dans l'acétate d'éthyle.



Il ne nous a pas été possible d'isoler tous les *acétals du formyl-1 dicarbométhoxy-2.3 oxa-7 bicyclo [2.2.1] heptène-2*; la plupart d'entre eux sont, en effet, des liquides visqueux, instables à la distillation. Quelques résultats ont été rassemblés dans le tableau II.

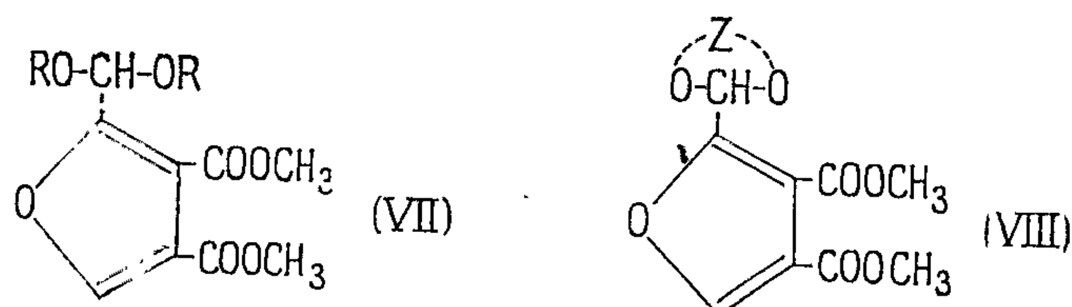
Tableau II.

	R ou Z.	Formule brute.	F(°C).	C(%) calc.	C(%) tr.	H(%) calc.	H(%) tr.
(V)	$-CO-CH_3$	$C_{15}H_{18}O_9$	74	52,63	52,65	5,26	5,35
(VI)	$-CH_2-CH_2-$	$C_{13}H_{16}O_7$	43	54,93	54,90	5,63	5,60
(VI)	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	$C_{14}H_{18}O_7$	113	56,37	56,55	6,04	6,30

L'étude des spectres d'absorption infrarouge permet de retrouver dans tous ces dérivés la raie $\nu_{C=C}$ très intense à 1625 cm^{-1}, qui caractérise la conjugaison de la double liaison endocyclique Δ_2 avec le carbonyle de la fonction ester.

Le cracking thermique des dérivés (V) et (VI) est un cas particulier de la réaction d'Alder Rickert [6], utilisée pour la synthèse du dicarbométhoxy-3.4 furanne. Il nous a permis de préparer de nouveaux dérivés.

En effet, la scission rétrodiénique des dérivés (V) et (VI) effectuée à 200° sous 20 mm de pression donne, à côté d'un dégagement d'éthylène, les *acétals* ouverts (VII) ou cycliques (VIII) *du formyl-2 dicarbométhoxy-3.4 furanne.*



Les constantes de ces nouveaux acétals sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III.

	R ou Z.	Formule brute.	$\acute{E}_{mm}$.	n_D^t.	d_4^t.	C (%) calc.	C (%) tr.	H (%) calc.	H (%) tr.
(VII)	C_2H_5	$C_{13}H_{18}O_7$	191_{15}	$1,4715^{14}$	$1,167^{17}$	54,45	54,40	6,30	6,40
	n-C_3H_7	$C_{15}H_{22}O_7$	200_{13}	$1,4710^{13,5}$	$1,133^{17}$	57,32	57,30	7,00	7,20
	n-C_4H_9	$C_{17}H_{26}O_7$	208_{11}	$1,4680^{17}$	$1,098^{17}$	59,65	59,30	7,60	7,80
(VIII)	$-CH_2-CH_2-$	$C_{11}H_{12}O_7$	200_{11}	$1,4980^{14,5}$	$1,317^{17}$	51,56	51,70	4,69	4,80
	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	$C_{12}H_{14}O_7$	222_{17}	$1,4920^{21}$	$1,275^{21}$	53,33	53,25	5,18	5,45
	$-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$	$C_{15}H_{20}O_7$	239_{20}	$1,4860^{21}$	$1,170^{21}$	57,69	57,35	6,41	6,45

On remarque la densité élevée des produits (VIII) comparable à celle de l'anhydride α-furyl succinique (d_4^{20} 1,3441).

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) DUNLOP et PETERS, *The Furans*, Monograph Series n° 119, Rheinhold, New York, p. 61.

(2) *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, Londres, IV, p. 489.

(3) E. J. SALMI et I. I. JANSSON, *Suomen Kemistilehti*, 12 B, 1939, p. 28-30.

(4) CLAISEN, *Ber.*, 20, 1907, p. 3900.

(5) MAMEDOV et M. A. AVANESYAN, *Zhur. Obshchei Khim.*, 32, 1962, p. 2834-2838.

(6) ALDER et RICKERT, *Ber.*, 70, 1937, p. 1354.

(*Laboratoire de Chimie organique II de la Faculté libre des Sciences d'Angers*, B. P. n° 858.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de l'acide benzylpyruvique vis-à-vis de l'acide benzylidènecyanacétique.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Schneider** et **Paul Cordier**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide benzylpyruvique se condense avec l'acide benzalcyanacétique en milieu alcalin pour donner un dérivé pipéridinique facilement décarboxylé et déshydraté et conduisant par hydrolyse à l'acide α-céto β-benzyl γ-phényladipique.

A la suite de l'étude de la condensation de l'acide benzylidènecyanacétique avec l'acide phénylpyruvique [(1), (2)] nous avons examiné le comportement de l'homologue supérieur, l'acide benzylpyruvique, vis-à-vis de ce même acide cyané éthylénique. Comparativement aux résultats obtenus avec l'acide phénylpyruvique nous avons trouvé une très grande analogie, la réactivité de l'acide benzylpyruvique étant plus prononcée.

1. Nous avons constaté que l'acide benzylpyruvique utilisé sous forme de sel de sodium se condensait équimoléculairement avec le benzalcyanacétate de potassium en milieu aqueux alcalin (concentration en potasse libre : environ 4 %) à la température du laboratoire. Au bout de trois jours on isole par précipitation par l'acide chlorhydrique dilué (environ 3 N) et traitement du produit par l'éther un composé azoté cristallisé insoluble dans ce solvant qui est purifié par cristallisation dans l'éthanol dilué et ainsi obtenu avec un bon rendement.

L'étude analytique du corps isolé nous a montré l'impossibilité d'obtention de dérivés du groupement carbonyle; le spectre infrarouge ne fait pas apparaître de bande correspondant à la fonction cyanée. Ces constatations nous ont amenés à considérer que, comme dans le cas de la condensation avec l'acide phénylpyruvique [(1), (2)], le produit initialement formé (I), résultant de l'addition nucléophile de l'acide α-cétonique sur la double liaison activée de l'acide benzalcyanacétique se transforme en dérivé amidé (II) qui subit une cyclisation avec production d'un composé azoté hétérocyclique seul isolable (III) : phényl-4 benzyl-5 hydroxy-6 dicarboxy-3.6 pipéridone-2.

Le mécanisme de la réaction peut être schématisé ainsi :

$$C_6H_5{-}CH{=}C\begin{smallmatrix}CO_2H\\ CN\end{smallmatrix} + C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CO_2H \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5{-}CH{-}CH\begin{smallmatrix}CO_2H\\ CN\end{smallmatrix}\\ |\\ C_6H_5{-}CH_2{-}CH{-}CO{-}CO_2H\end{matrix}\ \text{(I)}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}C_6H_5{-}CH{-}CH\begin{smallmatrix}CO_2H\\ CONH_2\end{smallmatrix}\\ |\\ C_6H_5{-}CH_2{-}CH{-}CO{-}CO_2H\end{matrix}\ \text{(II)} \rightarrow \text{(III)}$$

(III) : cycle pipéridone — $C_{(3)}(H)(CO_2H)$; $C_{(2)}O$; $N_{(1)}H$; $C_{(6)}(CO_2H)(OH)$; $C_{(5)}(H)(CH_2{-}C_6H_5)$; $C_{(4)}(H)(C_6H_5)$

Le diacide (III) est assez instable, il commence à se décarboxyler à 100°, il retient de l'eau de cristallisation. Il est difficile d'obtenir un produit anhydre. La détermination du poids moléculaire par acidimétrie donne des valeurs inconstantes, le passage à l'étuve provoquant en même temps qu'une déshydratation, un début de décarboxylation. Les différents dosages réalisés laissent supposer que le produit retient deux molécules d'eau de cristallisation. Une déshydratation prolongée dans le vide en présence d'anhydride phosphorique a permis d'obtenir un composé retenant seulement une molécule d'eau.

L'analyse centésimale a donné des résultats en accord avec les valeurs trouvées des poids moléculaires sur différents échantillons.

En solution bicarbonatée le diacide (III) ne réduit pas une solution de permanganate de potassium; en solution alcoolique on n'observe aucune coloration avec le chlorure ferrique.

Chauffé progressivement sur le bloc Maquenne il se décarboxyle nettement à partir de 140°, la fusion est nette et rapide à 170°.

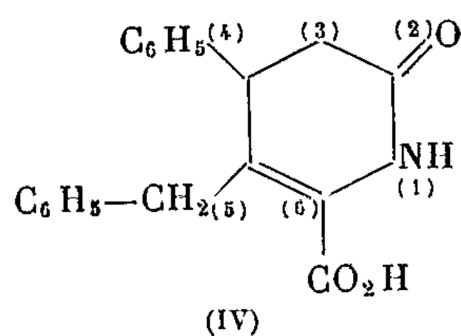
Le spectre infrarouge (dans KBr) montre deux bandes, l'une à 1725 cm^{-1}, l'autre à 1690 cm^{-1} correspondant aux fonctions acides, une bande à 1650 cm^{-1} attribuable au groupement lactamique —CO—NH—, les bandes caractéristiques du groupement NH de 3 050 à 3 300 cm^{-1}; on note une bande OH à 3 400 cm^{-1}; on constate l'absence de bande à 2 220 cm^{-1} caractéristique du groupement cyané.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'ester diméthylique obtenu par action du diazométhane sur l'acide (III) montre l'absence de groupement NH_2; la courbe d'intégration correspond au nombre de protons théorique.

2. Maintenu à l'étuve à 150° pendant 3 h, le composé (III) se décarboxyle et perd une molécule d'eau intramoléculaire pour donner le mono acide (IV) purifié par cristallisation dans l'éthanol dilué; F 187°.

Comme pour l'acide (III) nous n'avons pu obtenir de dérivés du carbonyle cétonique (semicarbazone, dinitro-2.4 phénylhydrazone), ce qui est en accord avec la formule (IV) proposée. En solution alcoolique, ce corps donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge foncé suivie très rapidement de l'apparition d'un précipité brun rouille. En phase bicarbonatée le monoacide (IV) réduit immédiatement une solution de permanganate de potassium, réaction compatible avec la présence d'une double liaison.

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du groupement NH, du groupement lactamique, du groupement carboxylique αβ



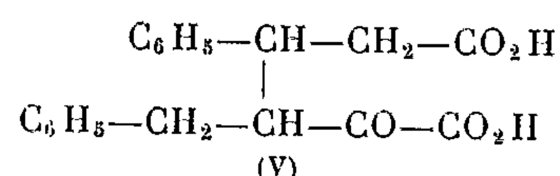
(IV)

insaturé à 1695 cm^{-1}; on observe l'absence des bandes correspondant aux groupements cyané et hydroxylé.

L'analyse centésimale est en accord avec la structure (IV) d'une phényl-4 benzyl-5 carboxy-6 céto-2 tétrahydropyridine.

Analyse : Théorie pour $C_{19}H_{17}ON_3$: calculé %, C 74,25; H 5,53; N 4,56; trouvé %, C 74,17; H 5,48; N 4,66. P. M. (acid.) 307,5, théorie 307.

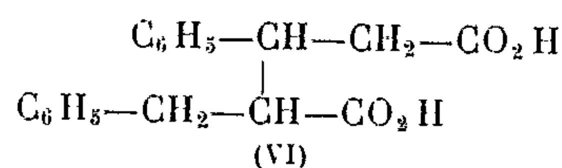
3. L'hydrolyse en milieu acétique par l'acide chlorhydrique à 100° du diacide (III) ou du monoacide (IV) conduit à l'acide α-céto β-benzyl γ-phényladipique (benzyl-3 phényl-4 céto-2 hexanedioïque-1.6) (V), F 176°.



Analyse : Théorie pour $C_{19}H_{18}O_5$: calculé %, C 69,93; H 5,52; trouvé %, C 69,10; H 5,38. P. M. (acid.) 326, théorie 326. Semicarbazone, F 230°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 258°.

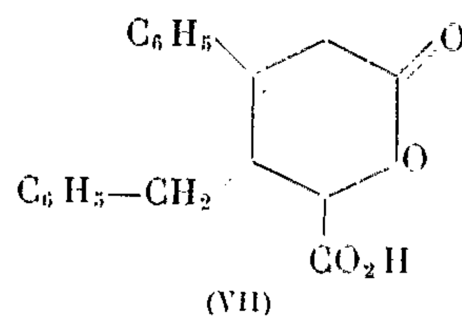
Cet acide cétonique donne lentement en solution alcoolique une belle coloration verte stable avec le chlorure ferrique.

4. L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en solution bicarbonatée ou sodique donne l'acide α-benzyl β-phénylglutarique, F 182°-186 (VI).



Analyse : Théorie pour $C_{18}H_{18}O_4$: calculé %, C 72,48; H 6,04; trouvé %, C 72,42; H 5,91. P. M. (acid.) 300, théorie 298.

5. L'hydrogénation du diacide cétonique (V) en milieu bicarbonaté par le borohydrure de potassium donne l'acide α-hydroxy β-benzyl γ-phényl-adipique (benzyl-3 phényl-4 hydroxy-2 hexanedioïque-1.6) non isolé qui se cyclise immédiatement en milieu acide en lactone (VII), F 187°.



P. M., acid. directe 311; par retour, 324; théorie pour $C_{19}H_{18}O_4$: 310.

(*) Séance du 31 août 1964.

(1) P. Cordier et Mlle M. Meszaros, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2267.

(2) Mlle M. Meszaros, *Thèse Doctorat de Pharmacie*, Strasbourg, 1962.

(Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide pipéronylpyruvique (méthylènedioxyphénylpyruvique). Étude de sa réduction et sa réactivité vis-à-vis de l'acétophénone.* Note (*) de M. **Georges Habib Labib**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction par l'hydroborure de potassium de l'acide pipéronylpyruvique donne naissance à l'acide pipéronyllactique en milieu sodique. L'acide pipéronylpyruvique se condense avec l'acétophénone à froid en milieu hydroalcoolique alcalin pour donner un acide α-hydroxy γ-cétonique dont on a étudié les propriétés.

1. Nous avons essayé l'emploi de l'hydroborure de potassium pour l'hydrogénation de l'acide pipéronylpyruvique. L'acide pipéronylpyruvique est dissous dans la quantité calculée de la soude diluée à 5 %; on ajoute un excès d'hydroborure de potassium, après un contact de 24 h nous avons constaté que l'acidification par l'acide chlorhydrique dilué donnait un précipité d'aspect gommeux. Ce précipité est repris par l'éther, la couche éthérée est lavée à l'eau distillée, séchée et évaporée. Le résidu s'est solidifié après quelque temps. L'acide pipéronyllactique



$$H_2C{=}O_2{=}C_6H_3{-}CH_2{-}CHOH{-}COOH$$

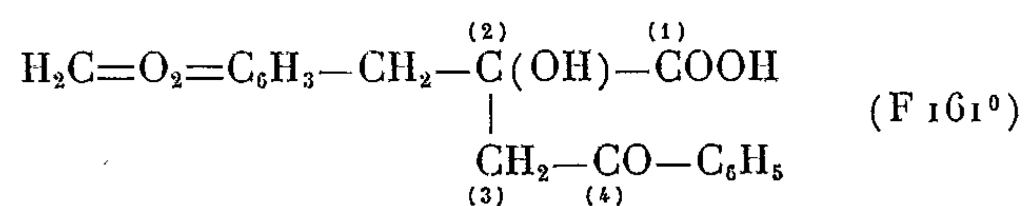
est purifié dans le benzène à chaud, F 88° (Rdt 19 %). Cet acide se dissout dans le $NaHCO_3$ dilué à 10 % et dans la soude diluée à 5 %; il ne donne aucune réaction colorée avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique.

Analyse : calculé %, C 57,14; H 4,76; trouvé %, C 57,13; H 4,71.

2. Comparativement à l'étude faite sur la réactivité des acides α-cétoniques aromatiques ([1]) vis-à-vis des cétones, nous avons examiné le comportement de l'acide pipéronylpyruvique avec l'acétophénone.

a. Nous avons constaté que l'acide pipéronylpyruvique se condensait en milieu alcalin hydroalcoolique à froid (+ 2°) avec l'acétophénone.

Mode opératoire. — On met en réaction, en milieu hydroalcoolique, 1 mol d'acide pipéronylpyruvique avec 1 mol d'acétophénone en présence de 2 mol de potasse, la concentration en alcali libre étant environ de 1,5 %, on abandonne 15 jours à la glacière; le dépôt cristallin formé est recueilli par filtration, lavé avec un peu d'alcool à 95°, dissous dans l'eau. Par acidification au moyen d'acide chlorhydrique dilué, on obtient un composé qui ne donne aucune réaction colorée avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique; on le purifie par cristallisation dans l'alcool dilué (Rdt 62 %). Ce corps répond analytiquement à la constitution d'un acide α-hydroxy γ-cétonique



$$H_2C{=}O_2{=}C_6H_3{-}CH_2{-}\overset{(2)}{C}(OH){-}\overset{(1)}{COOH} \quad (F\ 161°)$$
$$\text{with } \underset{(3)}{CH_2}{-}\underset{(4)}{CO}{-}C_6H_5 \text{ on } C_{(2)}$$

pipéronyl-2 phényl-4 hydroxy 2 one-4 butanoïque.

Analyse : calculé %, C 65,85; H 4,87; trouvé %, C 65,84; H 4,93.

Cet acide alcool cétonique, peu stable en milieu alcalin est à chaud rapidement décomposé, selon une réaction inverse de sa formation, avec libération d'acétophénone et d'acide pipéronylpyruvique. L'acide issu de la condensation se dissout dans $NaHCO_3$ dilué à 10 %, et dans la soude diluée à 5 %. Semicarbazone : F 188-190°.

b. L'hydrogénation de l'α-hydroxy γ-céto-acide, effectué en milieu aqueux bicarbonaté, par le borohydrure de potassium conduit à un acide-dialcool rapidement lactonisable.

$$\begin{array}{l} H_2C{=}O_2{=}C_6H_3{-}CH_2{-}C(OH){-}CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \rangle O \qquad (F\ 108^{\circ}) \\ \qquad\qquad\qquad CH_2 \ - \ CH{-}C_6H_5 \end{array}$$

pipéronyl-2 phényl-4 hydroxy-2 butane-olide.

Nous avons traité 0,4 g d'acide alcool cétonique dissous dans 4 ml de $NaHCO_3$ à 10 % et dilué dans 20 ml d'eau, par 0,5 g de borohydrure de potassium (c'est-à-dire un large excès). On laisse en contact 24 h puis acidifie par ClH dilué, le produit précipité est purifié dans l'alcool dilué (Rdt 31 %).

Analyse : calculé %, C 69,23; H 5,12; trouvé %, C 69,69; H 5,20.

Cette lactone est insoluble dans $NaHCO_3$ à 10 %, elle se dissout lentement dans la soude diluée à 5 % à froid et vite à chaud. Contrairement à l'acide alcool cétonique, cette lactone est très stable vis-à-vis des agents alcalins, on n'observe pas de formation d'acide pipéronylpyruvique. (Cette lactone ne donne pas de semicarbazone.)

c. Nous avons examiné l'action de quelques réactifs déshydratants (acide HCl concentré en milieu acétique, acide HCl dilué à 18 % en milieu acétique et l'acide H_2SO_4 dilué à 10 % en milieu acétique), sur l'acide alcool cétonique à chaud (100°). Nous avons isolé un corps cristallin qui est purifié dans l'alcool dilué, F 280-282°.

Il se dissout très peu dans le $NaHCO_3$ dilué à 10 %, il se dissout lentement dans la soude diluée à 10 % et vite à chaud; il est très stable vis-à-vis de la soude diluée à 5 %. Il réduit le $KMnO_4$ dilué à 2 % en solution alcoolique, sodique et neutre (acétone).

Analyse : trouvé %, C 73,67, 73,54 et 73,72; H 4,30, 4,13 et 4,13.

Nous poursuivons l'étude de ce composé, dont nous ne pouvons pas actuellement donner une structure déterminée.

(*) Séance du 31 août 1964.

(1) P. Cordier, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 151.

(*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Alexandrie.*)

SISMOLOGIE. — *Sur la séismicité de l'Algérie.* Note (*) de Mlle **Alice Grandjean** et M. **Jean Lagrula**, Correspondant de l'Académie.

La séismicité de la zone littorale de l'Algérie, limitée à une centaine de kilomètres vers l'intérieur, n'est pas uniforme. D'une part, elle est quasi nulle à l'Ouest de l'axe Oran-Mascara et à l'Est de l'axe Taher-Sétif (avec un îlot séismique dans la région de Guelma); d'autre part, on note des variations qui sont en corrélation avec le gradient des anomalies isostatiques.
La notion de couloirs « anti-séismiques » algériens (G. Dubourdieu) est discutée.

Une Note récente ([1]) de M. Georges Dubourdieu se termine par la conclusion suivante : « des zones peu sismiques existent entre les régions les plus menacées du littoral, en particulier de part et d'autre du site dangereux d'Alger ». Il s'agit de « couloirs algériens de sécurité anti-sismiques ». Le point de départ de l'auteur a été l'existence de structures géologiques Nord-Est - Sud-Ouest signalées par L. Glangeaud ([2]). Les couloirs de sécurité seraient situés à l'écart de ces structures. L'absence de séismes de degré égal ou supérieur à VIII dans les six couloirs ainsi choisis est basée sur des documents datant de 1950 et 1955 ([3]).

Il ne nous appartient pas d'examiner le bien-fondé de la délimitation des « champs de cassures internes ». Par contre, nous disposons, au point de vue de la séismicité, d'une documentation à jour; elle comporte non seulement les tremblements de terre les plus intenses dont le petit nombre se prête mal à une statistique, mais encore des séismes de degré V, VI, VII se rapportant à la période 1790-1960. Les épicentres ont été calculés en général d'après les observations macroséismiques contrôlées, chaque fois que cela a été possible, par des observations microséismiques. Leur précision (2 à 4 km) est d'autant meilleure que les séismes sont plus récents. On compte en tout 123 séismes pour la zone littorale limitée à une centaine de kilomètres vers l'intérieur. Il faut remarquer que, pour le moment, nous n'avons pas pu mettre en évidence des nuances selon lesquelles certaines régions séismiques de l'Algérie auraient l'exclusivité des fortes intensités. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous devons faire une statistique d'ensemble, en admettant que là où des secousses de degré V ou VI se manifestent assez souvent, des secousses plus fortes ont aussi leur place avec une fréquence moindre.

On peut poser le problème de la façon suivante : étant donnée la répartition géographique des séismes, a-t-on affaire à une distribution de type purement aléatoire avec probabilité uniforme dans la zone littorale, ou bien cette zone comporte-t-elle des « sous-zones » de séismicités nettement différentes?

L'hypothèse d'une probabilité uniforme semblait constituer une étape prudente pour une telle étude; M. J.-P. Rothé dans un mémoire cité en

référence, concluait : « tous les 30 ou 40 ans un séisme d'énergie de l'ordre de 10^{23} ergs peut se produire en un point quelconque des chaînes actives ». On peut atténuer le caractère de cette conclusion par la constatation d'une corrélation marquée entre la séismicité et le gradient isostatique ([4]), corrélation qui n'est d'ailleurs pas spéciale à l'Algérie, mais a été observée dans de nombreux pays, notmment en Belgique ([5]), en France ([6]) et en Italie ([7]). En particulier, la Grande Kabylie présente à la fois un gradient isostatique modéré et une séismicité relativement faible, tandis que des conclusions inverses concernent la région du Chélif.

Le tableau suivant indique le nombre de séismes n intéressant chacun des six couloirs considérés par M. Dubourdieu, numérotés dans le sens Ouest-Est, et le nombre n' qui correspondrait au cas de la séismicité uniforme.

Couloir n°	n.	n'.	Couloir n°	n.	n'.
1	5	8	4	5	7
2	5	6	5	0	5
3	4	4	6	5	6

Pour les couloirs n°s 1, 2, 4 et 6 la séismicité est légèrement inférieure à la séismicité moyenne. Elle est égale à la séismicité moyenne pour le couloir n° 3. On n'a une conclusion nette que pour le couloir n° 5 où l'on ne trouve aucun séisme au lieu des cinq qui correspondraient à une densité uniforme.

Mais il faut remarquer que ce couloir n° 5 est dans la partie orientale de la zone littorale algérienne où, à l'Est d'une ligne Taher-Setif, la séismicité est très faible. (On n'y note que 10 séismes au lieu des 37 qui correspondraient à une répartition uniforme.) On ne saurait trop incriminer l'absence de renseignements dans une région qui, comme d'ailleurs la Kabylie, est particulièrement peuplée.

Comme de surcroît le gradient isostatique est faible dans cette zone orientale (il faut s'éloigner à 200 km du littoral pour trouver des anomalies négatives, alors que dans le Chélif et dans la Mitidja on en observe à moins de 50 km, et les valeurs des anomalies positives côtières augmentent encore le contraste des gradients), on est fondé à limiter à l'axe Taher-Sétif la zone de grande séismicité, qui d'autre part, semble s'arrêter quelques kilomètres à l'Ouest de l'axe Oran-Mascara.

Il faut remarquer que nous retranchons ainsi environ 40 % de la zone littorale tandis que nous ne retranchons que 8 % des séismes. Nous augmentons par conséquent de 50 % environ la séismicité moyenne. Dans ces conditions, les couloirs n°s 1, 2, 3, 4 de M. Dubourdieu ont une séismicité environ égale à la moitié de la séismicité moyenne, ce qui devient plus significatif; le couloir n° 5 fait partie de la zone orientale peu séismique où, par contre, le couloir n° 6 contient la région de Guelma qui semble constituer un îlot séismique isolé.

Il faut signaler qu'on observe à l'intérieur de la zone de grande séismicité, un couloir de dimensions comparables à celles des précédents, à l'Ouest de l'axe Ténès-Charon, vierge de toute secousse; le gradient isostatique y est plus faible que dans les zones adjacentes. Il serait intéressant que les géologues recherchent s'il peut s'agir là d'une région privée de cassures internes.

Et il faut remarquer pour finir que la localisation très précise des zones géologiques stables présente une importance primordiale. Il est facile en effet de montrer, par la théorie des probabilités, que l'existence de tels couloirs (dont la séismicité est la moitié de la normale) est peu significative (étant donnée leur faible largeur), si ces couloirs sont répartis au hasard, mais l'est au contraire beaucoup si leur emplacement a été fixé à l'avance, hors de toute documentation séismique.

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2605.
(2) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 1951, p. 1.
(3) J.-P. Rothe, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 4e série, no 3, 1950; *La Nature*, no 3237, 1955, p. 1 et no 3305, 1960, p. 378.
(4) A. Grandjean et J. Lagrula, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1476.
(5) L. Jones, *Inst. géogr. militaire de Belgique*, 1951.
(6) S. Coron, *Contribution à l'étude gravimétrique de la France, Thèse*, 1954.
(7) C. Morelli, *Technica Italiana*, Trieste, 1951.

(*Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie*, B. P. no 1296, Alger, R. P.)

GÉODYNAMIQUE. — *Structure et évolution post-oligocène de la région du lac Léman (France et Suisse).* Note de Mme **Colette Serruya** et MM. **Olivier Leenhardt** et **Louis Glangeaud**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'enregistrement simultané en sondage sismique continu du « Mud-Penetrator » et du « Sparker », combiné avec les observations géologiques locales, permettent de préciser les déformations d'âge néogène du substratum lémanique et l'évolution du lac Léman.

1. *Méthodes.* — Deux appareils ont été utilisés simultanément dans une campagne de sondage sismique continu, réalisée sur le lac Léman. Le premier de ces appareils, le « Mud Penetrator » enregistre avec une grande résolution les fins détails des couches superficielles. Les résultats en ont été publiés dans une Note précédente (1). Le deuxième, le « Sparker » de la C. G. G., utilisé avec la collaboration de P. Crouzet, a une plus forte pénétration jusqu'à plusieurs centaines de mètres, mais ne peut pas montrer des détails aussi fins que le précédent. L'emploi synchronique de ces deux techniques a donné une coupe complète et continue depuis la molasse jusqu'à l'actuel.

2. *Faciès.* — Dans une Note précédente (1) nous avons décrit un certain nombre de niveaux (A, B, C, D, E) révélés par le « Mud Penetrator ». Nous continuerons la notation pour les éléments plus profonds mis en évidence par le « Sparker ». En effet, cet appareil atteint, au-dessous des moraines würmiennes (B_1) décrites précédemment, une deuxième série de moraines que nous nommerons (B_2). Elles peuvent correspondre à une phase würmienne plus ancienne ou au glaciaire rissien, séparé du précédent par un interglaciaire. Les moraines n'apparaissent nettement que sur les rives du lac; leur présence est douteuse dans la partie axiale de la cuvette où existent 200 m de « vases consolidées » (A_1) et (A_2). A_1 s'étend sur tout le lac et A_2 se limite à la cuvette axiale.

Au-dessous de ces séries superficielles, on observe à la partie orientale du lac et à l'embouchure du Rhône, les formations (F) des Préalpes offrant une structure complexe. Sur la plus grande partie du lac, le soubassement est formé par la molasse (G) donnant des réflexions bien caractéristiques qui dessinent des bancs réguliers. Dans les cas favorables, les pendages et les failles y sont parfaitement visibles.

3. *Structures.* — La reconstitution topographique de la surface supérieure de la molasse met en évidence un fait très important. Cette surface correspond à un relief antéglaciaire où apparaît un réseau fluviatile fossilisé. On y reconnaît une *cuvette axiale* Est-Ouest, dont le fond atteint, au large de Lugrin, la cote — 150, sous le niveau actuel des mers; à partir de celle-ci partent quatre branches ramifiées s'élargissant dans la région

comprise entre Saint-Prex et Yvoire. L'aspect de ce réseau hydrographique post-molassique et antéglaciaire, tel qu'il existe actuellement, s'explique difficilement sans faire intervenir une déformation post-molassique. En effet, on ne voit pas comment un glacier alpin, même important, aurait pu creuser une dépression de ce genre descendant au-dessous du niveau des mers, à une si grande distance de celles-ci. Cette interprétation confirme les données géologiques sur le Jura publiées par l'un de nous (2) et les données morphologiques des géographes, notamment celles de la belle thèse de M. Dubois (3).

Dans la région du lac, la surface de la molasse présente sous le glaciaire, des cuestas caractéristiques reconnaissables dans les enregistrements. Des failles et flexures sont particulièrement nettes dans la région d'Excenevex et au Sud-Ouest de Saint-Prex. Elles se placent dans le prolongement du grand accident subméridien de Pontarlier ou représentent un relais de celui-ci, comme cela avait été prévu par l'un de nous, dès 1947 [(2), *fig.* 4]. On aurait ainsi un « accident complexe Pontarlier-Yvoire » qui couperait sous un angle faible l'anticlinal très aplati de molasse responsable du promontoire de la région d'Yvoire. Ces deux voussoirs, le horst anticlinal d'Yvoire-Rolle, et le fossé aquitanien subsident de Boisy-Morges, ont été différenciés avant le Burdigalien. La prolongation méridionale des failles d'Yvoire passe par la dépression molassique située entre le Salève et les Voirons. Elles se raccorderaient peut-être encore plus au Sud avec les failles de la région d'Annecy.

Ces déformations subméridiennes auraient débuté au moins au Chattien. En effet, l'épaisseur de la série molassique (Chattien et Aquitanien) est beaucoup plus grande dans le compartiment de Boisy-Morges que dans celui de Genève où l'Aquitanien paraît absent (11). La subsidence du fossé de Boisy remonterait donc au moins à l'Oligocène supérieur et à l'Aquitanien. Ces failles subméridiennes sont combinées avec d'autres failles conjuguées, souvent orthogonales, telles celles de la Dent de Vuache, les failles transversales du Salève, la faille de la vallée du Rhône valaisan entre Martigny et le lac, etc.; ces accidents conjugués appartiennent au grand réseau des failles d'âge oligocène supérieur et aquitanien qui intéressent le substratum cristallin du Jura et des Alpes [(2), *fig.* 5], ainsi que l'a confirmé Oulianoff (4) par l'étude des séismes. Ils ont découpé le Jura en un certain nombre de voussoirs [(2), *fig.* 4, 8, 11 et 15] qui ont en partie orienté les plis de la couverture (système des failles-plis de L. Glangeaud). Le Petit Lac et le Grand Lac sont ainsi séparés par l'accident subméridien d'Yvoire.

Après les mouvements de la *première phase* proprement alpine d'âge oligo-miocène, la *deuxième phase* ponto-pliocène jurassienne a eu des répercussions jusqu'au Villafranchien. Cela explique la découverte par Mlle J. Sauvage de pollens du Quaternaire inférieur remaniés dans du glaciaire plus récent. Cette question sera reprise dans une publication ulté-

rieure ainsi que d'autres problèmes à l'étude. Le Villafranchien est peut-être conservé dans les zones ainsi affaissées. Il correspondrait d'après des données récentes, aux glaciations de Günz et de Mindel. Le surcreusement glaciaire ne suffit donc pas à expliquer la formation de la cuvette du Léman. L'action de déformations post-molassiques ayant pu durer jusqu'au Quaternaire inférieur, est une hypothèse en accord avec les faits précédents.

4. *Interprétation géodynamique.* — La mise en place, après l'Aquitanien, des Préalpes, le plissement et le soulèvement du Jura (ponto-pliocène) et enfin la surcharge de l'Inlandsis quaternaire, ont provoqué du côté français, le basculement de la zone située à l'Est de la faille d'Yvoire. Au Nord, du côté suisse, la baie de Morges semble correspondre à une zone de flexure qui intéresse la molasse. Ces déformations ont dû influencer les différents trajets du Rhône et de ses affluents depuis le Miocène jusqu'à l'époque actuelle [(5) à (9)].

A la fin du Miocène, au moment où le pré-Rhône coulait vers le lac de Neuchâtel, c'est-à-dire vers le Nord, une partie du Jura septentrional présentait encore une vaste surface d'érosion inclinée vers le Sud. Le point le plus bas de la surface post-molassique entre le Jura et le Chablais paraît donc s'être déplacé du Nord vers le Sud en formant une cuvette lémanique axiale qui s'est affaissée jusqu'à — 150 m au large de Lugrin. Le Rhône plio-quaternaire a donc commencé par remplir cette première cuvette lacustre. Au même moment, le seuil anticlinal molassique d'Yvoire était plus haut que la vallée émissaire (Vénoge ?). Aussi, le drainage de ce lac antéglaciaire par un émissaire septentrional dura assez longtemps. A l'intérieur de cette cuvette axiale lémanique, les sédiments ont dû continuer à se déposer pendant une grande partie des temps glaciaires (A_2). Ces sédiments anciens se distinguent des sédiments actuels (A_1) post-glaciaires et très riches en eau. Ils présentent plusieurs couches bien individualisées pouvant correspondre à plusieurs séries de dépôts. On n'y observe pas de phénomènes de cryoturbations. La continuité de la sédimentation dans la cuvette axiale lémanique pendant une partie du Quaternaire, malgré les érosions périodiques des glaciers, explique la grande épaisseur de dépôt A_1 et A_2 (environ 200 m), sur le profil Lausanne-Évian. Chaque avancée du grand glacier rhodanien a dû raboter et tasser les sédiments déjà déposés.

De nombreux faits permettent donc de préciser que les anciens lacs lémaniques ont subi d'importantes variations de niveau et d'étendue pendant le Quaternaire. Nous citerons notamment : la répartition des dépôts « lacustres » stratifiés (A_1) et (A_2), des moraines glaciaires (B_1) et (B_2), l'importance des faciès de cryoturbation sous-lacustre, les variations de profondeur de creusements de talwegs pré-rissiens, rissiens, würmiens et post-würmiens de nombreuses vallées tributaires du lac [(6) à (11)]. La présence de lacs successifs de profondeur et d'étendue variables dans la

cuvette lémanique introduit ainsi un élément important pour expliquer les variations des réseaux hydrographiques post-helvétiens de la Suisse, du Jura méridional et du Chablais.

Avant le Würmien, un émissaire Ouest avait commencé à creuser le seuil d'Yvoire et à drainer le Grand Lac vers la Méditerranée. Le Petit Lac actuel s'est différencié dans cette vallée Ouest initiale, car elle fut barrée par les apports énormes de l'Arve. Le plan d'eau semble alors avoir remonté jusqu'à + 35 m au-dessus du niveau actuel; 15 à 20 m de sédiments post-glaciaires se sont ainsi déposés dans le Petit Lac au-dessus de la moraine würmienne [10]. Ces sédiments ne paraissent pas cryoturbés. Il s'est alors produit un alluvionnement important des vallées qui avaient été creusées dans la phase précédente. Alors commence la période post-würmienne dont nous préciserons les phases dans une publication ultérieure.

(1) L. Glangeaud, O. Leenhardt et C. Serruya, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4816.
(2) L. Glangeaud, *Soc. Géol. Belgique, C. R. Session de* 1947 *dans le Jura*, p. 55-94.
(3) M. Dubois, *Thèse Lettres*, Paris, 1959, 642 pages, 42 figures.
(4) M. Oulianoff, *Bull. Lab. Géol. Univ. Lausanne*, n° 85, 1947 et n° 92, 1948.
(5) M. Lugeon, *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. Lausanne*, 33, 1897, p. 49-78.
(6) E. Mermier, *Bull. Lab. Géol. Univ. Lausanne*, n° 33, 1923.
(7) E. Gagnebin, *Bull. Lab. Géol. Univ. Lausanne*, n° 58, 1937.
(8) A. Bersier, *Bull. Lab. Géol. Univ. Lausanne*, n° 63, 1938.
(9) A. Bersier, *Bull. Lab. Géol. Univ. Lausanne*, n° 86, 1947.
(10) E. Joukowsky, *Géologie et Eaux souterraines du Pays de Genève*, Kundig, Genève 1941.
(11) J. W. Schroeder et E. Lanterno, *Mém. Soc. Géogr.*, Genève, XCVII, 1948.

(*Centre de Recherches géodynamiques de Thonon-les-Bains, Faculté des Sciences de Paris* et *Institut Océanographique de Monaco*.)

COSMOCHIMIE. — *Effet Mössbauer et caractère ionique des atomes de fer dans les météorites Orgueil et Cold Bokkeveld.* Note de MM. **André Gérard** et **Michel Delmelle**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude, par effet Mössbauer, de la chondrite Orgueil a mis en évidence la présence de Fe_3O_4, ainsi que d'ions Fe^{3+} inclus dans un silicate. Par contre, la chondrite Cold Bokkeveld ne présente aucun composé magnétique mais des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Dans une étude récente, en faisant usage de la méthode de résonance de spin électronique, Duchesne et coll. ([1]) ont mis en évidence, dans des chondrites carbonées, telles Alais et Cold Bokkeveld, l'existence de ferrites. Ces derniers résultats nous ont incités à reprendre la question au moyen de l'effet Mössbauer, qui est particulièrement approprié à la détection des ions de fer. Nous considérerons les météorites Orgueil et Cold Bokkeveld.

Dans le spectromètre « Mössbauer » utilisé, le mouvement de la source, constitué par du ^{57}Co diffusé dans du cuivre, est assuré par un système électromécanique, qui lui communique une vitesse variant linéairement entre deux valeurs limites. L'énergie balayée de cette manière, par effet Doppler, peut être ajustée au domaine le plus favorable à l'obtention du spectre. Afin d'obtenir des absorbants adéquats, des quantités d'environ 0,2 g (les échantillons ont été offerts à notre laboratoire par le Professeur Orcel du Muséum d'Histoire naturelle de Paris) ont été réduites en poudre et dispersées dans un liant approprié.

a. Orgueil. — La figure 1 *a*, qui représente le spectre obtenu pour un balayage de vitesse égale à $\pm$ 8 mm/s, met clairement en évidence la présence d'une raie très intense, et de quatre composantes d'intensité beaucoup plus faible. Toutefois, les ailes de la raie centrale présentent de légères irrégularités dans la pente, qui semblent traduire l'existence de deux composantes supplémentaires. Il y aurait donc, en tout, six raies d'intensité du même ordre de grandeur, et caractérisées par des séparations d'environ 1,5 mm/s. Celles-ci correspondent bien à ce qu'on attendrait d'une structure Zeeman ([2]), ce qui démontre la nature magnétique du composé responsable du spectre. Dans la figure 2, on a reproduit le spectre de la magnétite obtenu par Ito et coll. ([3]), qu'on compare, à la même échelle, à celui d'Orgueil. L'excellent accord, en intensité et en position permet donc d'identifier le composé en cause avec Fe_3O_4. Quant à la raie centrale, comme le montre la figure 3, une étude avec un plus faible balayage en énergie, c'est-à-dire avec une meilleure résolution, permet de la décomposer en un doublet, qui met en évidence l'existence, pour le premier état excité du ^{57}Fe, d'un couplage quadripolaire égal à 1,4 $\pm$ 0,03 mm/s et d'un déplacement isomérique, δ, par rapport à l'acier inoxydable, de 0,45 $\pm$ 0,03 mm/s. Ces grandeurs sont caractéris-

tiques des ions Fe^{3+}, pour lesquels elles sont en général comprises respectivement entre 0,6 et 2 mm/s et entre 0,4 et 0,6 mm/s. Une étude, à la température de l'azote liquide, n'a apporté aucun changement notable du spectre. Comme, d'autre part, la plupart des ferrites sont caractérisées par une température de Curie supérieure à 77°K, on peut inférer que les ions en cause doivent plutôt appartenir à des silicates de type

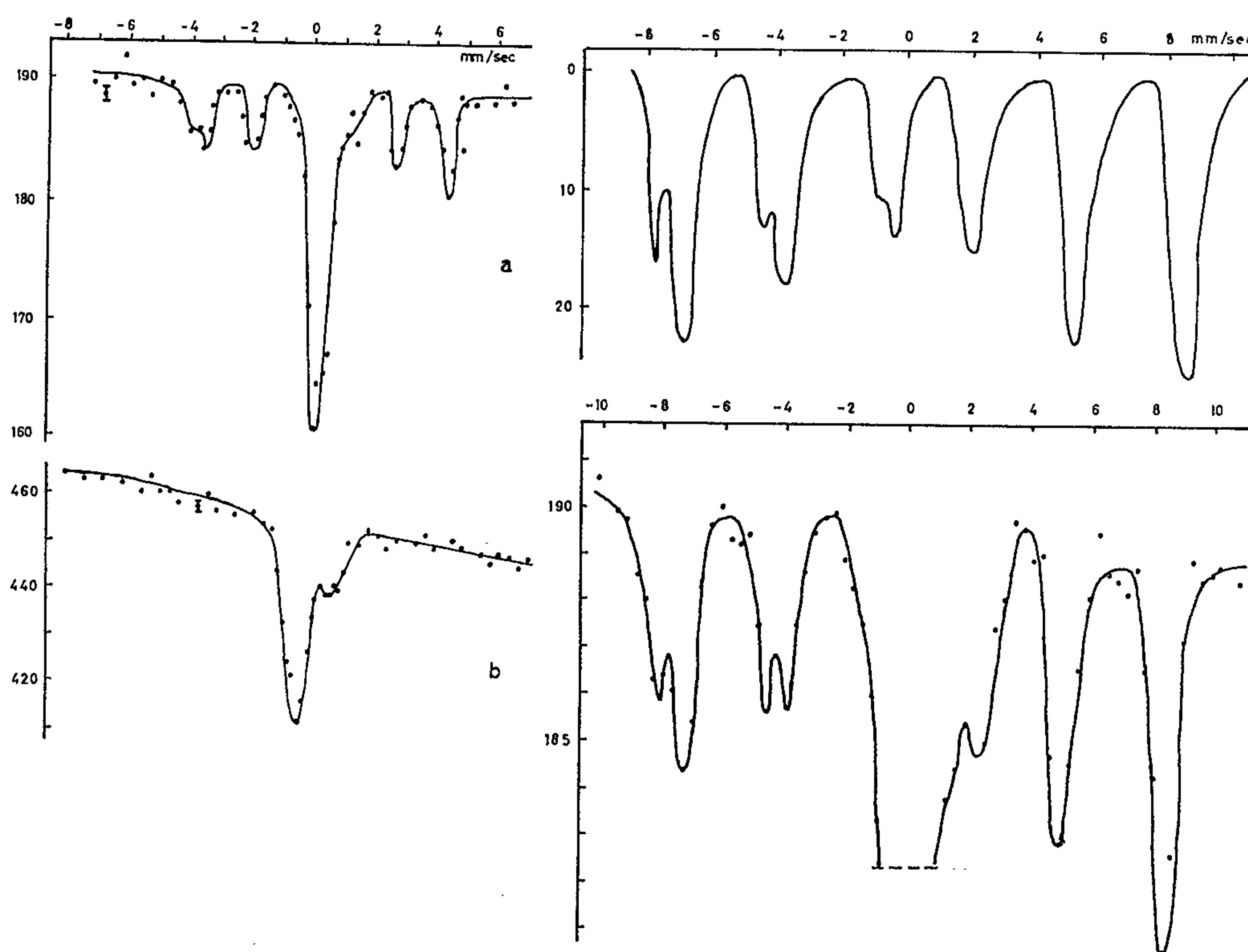


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres obtenus pour un balayage de ± 8 mm/s.
(*a*) Orgueil; (*b*) Cold Bokkeveld.

Fig. 2. — Spectre de Fe_3O_4 et de la météorite Orgueil.

amphibole, dont la structure en couche a été identifiée, dans la météorite Orgueil, par Dufresne et Anders (4).

b. Cold Bokkeveld. — Le spectre obtenu pour un balayage de vitesse égale à ± 8 mm/s, est représenté dans la figure 1 *b*. Il ne comporte qu'une raie dissymétrique avec un maximum d'absorption correspondant à une vitesse nulle. Ceci permet déjà de conclure à la faible concentration en composés magnétiques du fer. Par ailleurs, pour un balayage de ± 3 mm/s, on obtient, comme l'indique la figure 4 *a*, une meilleure résolution du spectre. La partie droite de celui-ci présente une raie unique, tandis que la partie gauche semble, quant à elle, être un doublet dissymétrique, qui ne peut être résolu en raison de la largeur naturelle des raies. On a essayé de décomposer la partie gauche du spectre en prenant comme

modèle de départ la raie de droite, qui a une largeur à mi-hauteur égale à celle observée pour un absorbant d'acier inoxydable, à savoir 0,5 mm/s. Le résultat qui se rapproche le plus des données expérimentales, illustré par la figure 4 *b*, est obtenu en admettant la présence de trois composantes suffisamment proches dont on effectue la somme. Le spectre total serait donc composé de quatre raies, qui se séparent suivant leur intensité en

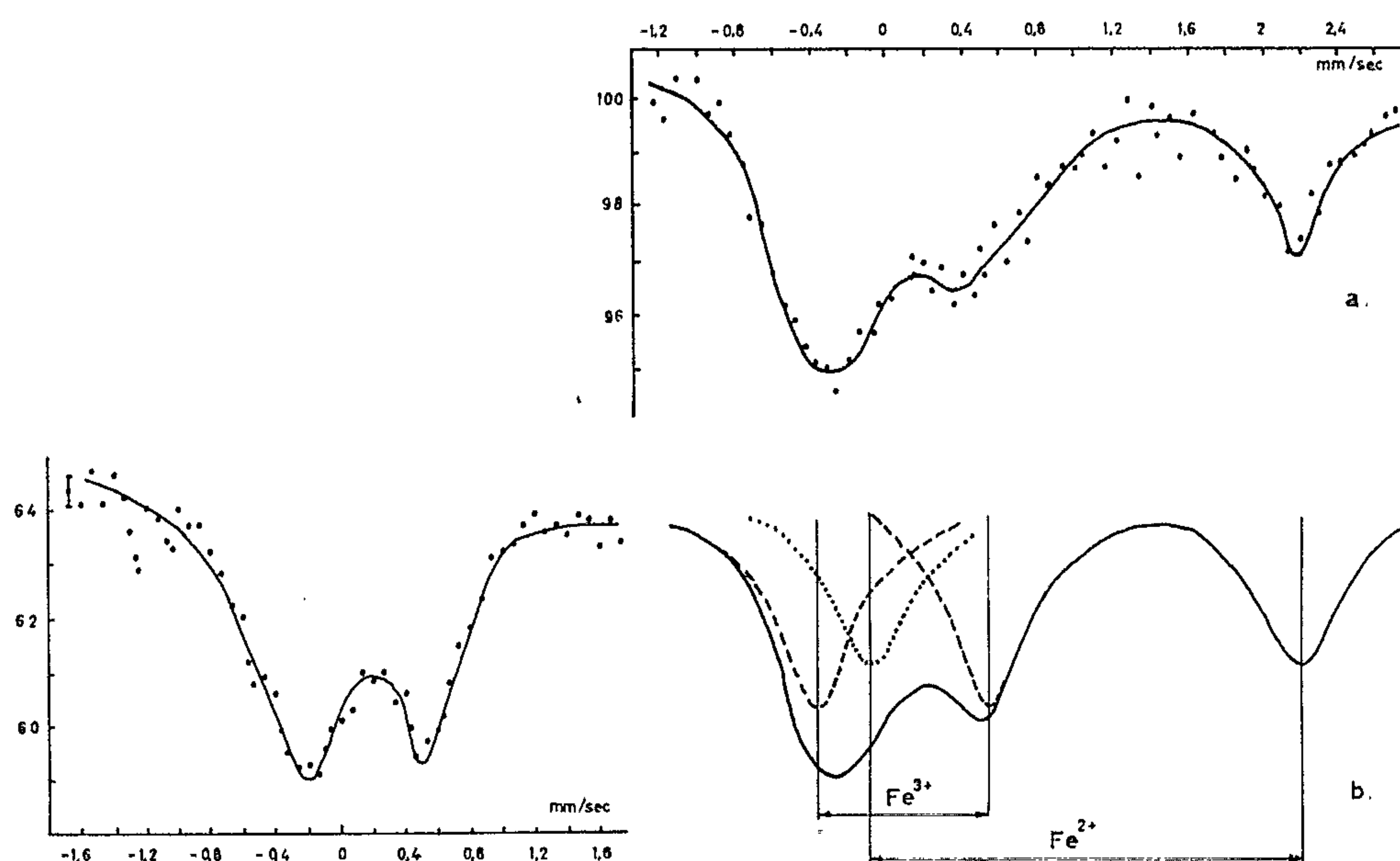


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Spectre de la météorite Orgueil pour un balayage de $\pm$ 1,7 mm/s.

Fig. 4. — Spectre de la météorite Cold Bokkeveld pour un balayage de $\pm$ 3 mm/s et sa décomposition.

deux doublets : on peut leur associer les valeurs reprises dans le tableau I pour les couplages quadripolaires et les déplacements isomériques.

TABLEAU I.

	e^2qQ (mm/s).	δ par rapport à l'inox (mm/s).	Références.
Ions (Fe^{2+})	4 à 6	1 à 1,3	(7)
Ions (Fe^{3+})	0,6 à 2	0,4 à 0,6	(7)
Olivine (Fe^{2+})	6,08 $\pm$ 0,08	1,35 $\pm$ 0,04	(6)
Orgueil (Fe^{3+})	1,4 $\pm$ 0,06	0,45 $\pm$ 0,03	-
Cold Bokkeveld (Fe^{2+})	4,75 $\pm$ 0,12	1,3 $\pm$ 0,06	-
Cold Bokkeveld (Fe^{3+})	1,9 $\pm$ 0,12	0,43 $\pm$ 0,06	-

D'après celles-ci, il apparaît que les deux composantes les plus intenses peuvent être attribuées à des ions Fe^{3+} et les deux autres à des ions Fe^{2+}. Il est difficile de décider si ces ions appartiennent à un même composé. Cependant les valeurs caractéristiques de l'ion Fe^{2+} sont en désaccord

avec celles obtenues pour l'olivine (6), ce qui laisse supposer que la quantité de fer de ce dernier composé, mis en évidence dans la chondrite en cause par Mason (5), est trop faible pour être détectée. Seule une étude systématique des silicates de fer, en particulier ceux qui contiennent à la fois les deux types d'ions, permettrait de compléter cette analyse.

En conclusion, il est incontestable que la méthode actuelle se révèle comme une méthode de choix pour la détection des ions de fer dans les météorites. Une analyse quantitative, qui est actuellement à l'étude dans notre laboratoire, permettra d'estimer leur concentration.

(1) J. Duchesne et J. Depireux, *Nature*, 182, 1958, p. 931.

(2) A. Abragam, *L'effet Mössbauer, Physique des basses températures*, École d'Été de Physique théorique, Les Houches, Presses Universitaires de France, 1961.

(3) A. Ito, K. Ôno et Y. Ishikawa, *Technical report of I. S. S. P.*, ser. A, n° 84, University of Tokyo.

(4) E. R. Dufresne et E. Anders, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26, 1962, p. 1085.

(5) B. Mason, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 1963, p. 1011.

(6) M. De Coster, H. Pollak et S. Amelinckx, *Phys. Stat. Solidi*, 3, 1963, p. 283.

(7) W. Kerler et W. Neuwirth, *The Mössbauer Effect, Proceedings of the Second International Conference on the Mössbauer Effect*, Saclay, 1961, p. 90.

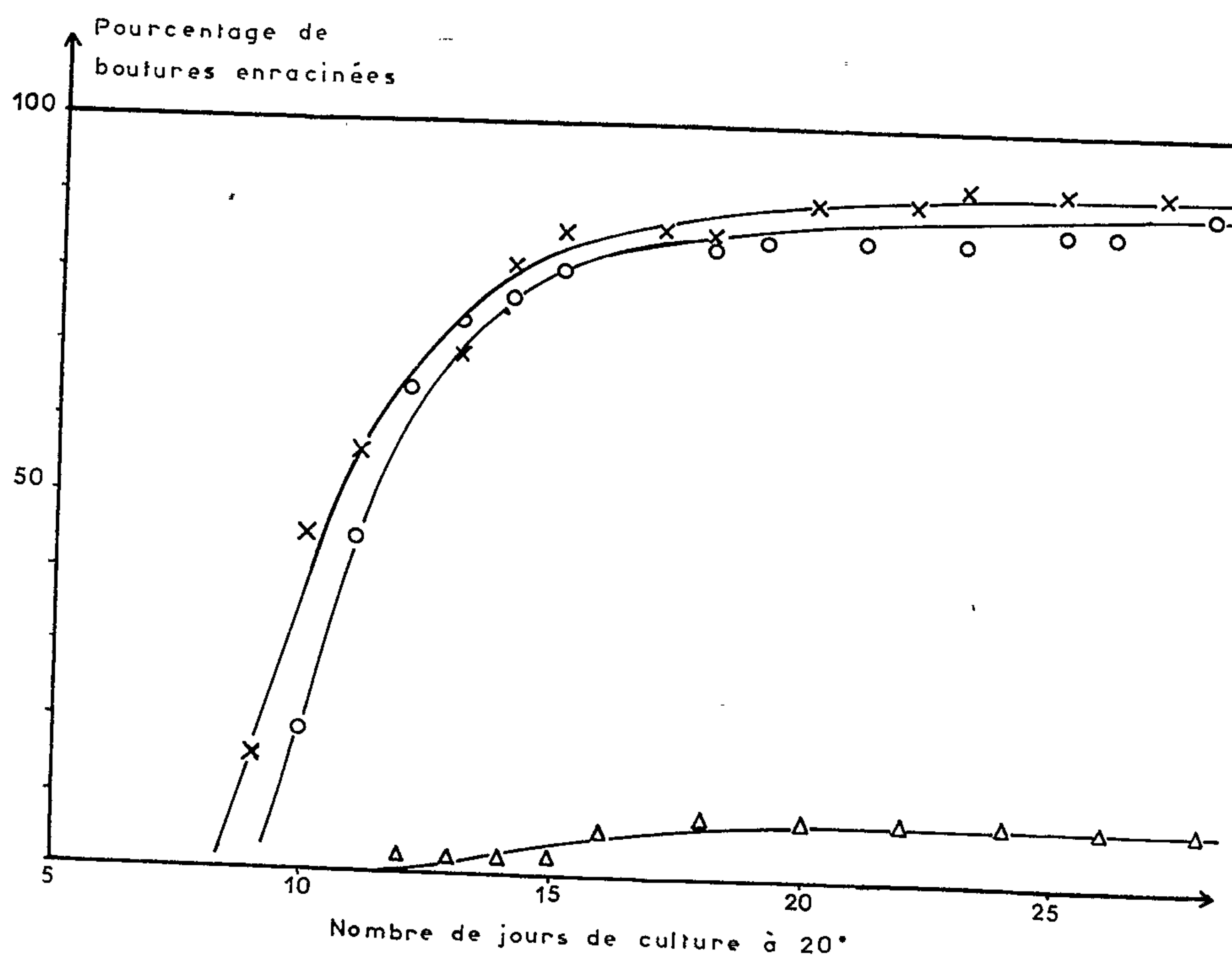
(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

PHYTOPATHOLOGIE. — *Premières observations sur la distribution de l'infection chez des souches de vigne atteintes de court-noué.* Note de Mme **Rose Galzy**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

Une répartition irrégulière du virus chez plusieurs souches de *Vitis rupestris* atteintes de court-noué a pu être mise en évidence grâce à une technique de culture *in vitro*.

Il est généralement admis que toutes les plantes obtenues par multiplication végétative à partir d'une souche de vigne court-nouée présentent un état pathologique identique à celui de la plante mère. Le virus serait donc uniformément réparti dans tous les organes de l'hôte.

Cette idée est fondée sur l'observation de clones obtenus par la technique viticole habituelle où les bois sont prélevés en hiver et les parties terminales des rameaux éliminées. C'est, au contraire, en prélevant des bourgeons pendant toute l'année sur l'ensemble du rameau et en les cultivant *in vitro* (1) que nous avons pu faire des observations nouvelles sur la répartition du virus chez son hôte.



Graphique I. — Émission des racines à 20°
par des lots de boutures de *Vitis rupestris* cultivées *in vitro*.

△ Boutures prélevées sur des cultures de bourgeons présentant les symptômes du court-noué.

× Boutures prélevées sur des cultures de bourgeons provenant de la même souche mais ne présentant pas de symptôme.

⊙ Boutures prélevées sur des cultures de bourgeons provenant de souches saines.

Sur des souches de *Vitis rupestris* Scheele (variété du Lot) présentant de graves symptômes de court-noué (mosaïque, déformations foliaires, fasciations) des bourgeons ont été prélevés en 1961 et 1962 et mis en culture sur milieu gélosé nutritif à 20° en tenant compte de leur rang sur le rameau et de leur souche d'origine. Alors que la plupart des souches ont eu une descendance végétative uniformément malade, certaines ont donné deux types de boutures bien distincts. Les unes présentaient les mêmes symptômes que la plante mère, les autres avaient une croissance



Fig. 1. — Plantes de deux ans obtenues par bouturage à partir d'une même souche de *Vitis rupestris* court-nouée.
A gauche : Bouture faite par la technique habituelle.
A droite : Bouture obtenue en culture *in vitro* à partir d'un « bourgeon sans symptôme ».

rapide et portaient des feuilles de forme régulière identiques à celles des témoins sains.

Chez *Vitis rupestris* la réduction de la rhizogenèse *in vitro* à 20° est un symptôme de court-noué facile à apprécier de façon quantitative ([1]). Un test de rhizogenèse a donc été réalisé en utilisant des boutures prélevées sur les deux types de culture. Les résultats de l'enracinement de ces boutures sont présentés sur le graphique I. En ordonnée sont portés les pourcentages cumulés de boutures enracinées et en abscisse, le nombre de jours écoulés depuis le bouturage. Les boutures provenant de bourgeons

court-noués ne s'enracinent que dans une faible proportion (o à 10 % suivant les expériences). Au contraire les « bourgeons sans symptôme », comme les témoins sains, donnent des boutures capables de s'enraciner dans 80 à 100 % des cas. Après trois ans de culture sur milieu gélosé les plantes issues de ces bourgeons conservent une rhizogenèse normale.

Des plantes obtenues par bouturage à partir de bourgeons d'aspect sain ont été mises en pots en mai 1962. Après trois ans de culture en serre elles sont toujours indemnes de court-noué. La figure 1 permet de les comparer avec le type de plante qu'on peut obtenir soit par la technique classique de bouturage, soit à partir d'un bourgeon ayant présenté *in vitro* les symptômes du court-noué.

Parmi 1160 bourgeons prélevés sur des souches malades, 1,4 % ont paru être indemnes de court-noué. Ces bourgeons n'ont été rencontrés qu'entre le 15 juillet et le début de septembre, c'est-à-dire à la fin de la période de croissance et alors que les rameaux portaient au moins trente feuilles. Il s'agissait de bourgeons latents situés sur la partie terminale herbacée des rameaux, au niveau de l'une des huit dernières feuilles étalées. Enfin, tous les « bourgeons sans symptôme » récoltés provenaient de trois des douze souches étudiées. Ces souches, qui sont précisément les moins vigoureuses, ont eu, à l'époque où l'allongement est le plus rapide, une vitesse de croissance moyenne journalière inférieure à celle des autres de 65 % en 1961 et de 34 % en 1962.

Des plantes obtenues à partir de « bourgeons sans symptôme » et inoculées par greffage ont été contaminées dans tous les cas où le greffon s'est développé. L'existence d'une immunité paraît donc improbable. Cependant des réserves doivent être faites car on sait que l'inoculation par greffage ne permet pas toujours de mettre en évidence les phénomènes de protection croisée. L'inoculation à *Chenopodium quinoa* devrait permettre soit de prouver l'existence d'une souche faible de virus chez les bourgeons sans symptôme, soit d'avancer une autre hypothèse. En effet, la simple absence de virus dans quelques bourgeons de la partie terminale des rameaux en cours de croissance ne peut pas être exclue. Des cas de répartition irrégulière du virus ont été rencontrés aussi bien chez des plantes annuelles (2) que chez des arbres fruitiers (3). De telles observations peuvent permettre d'envisager la régénération de variétés virosées présentant un intérêt agronomique.

(1) R. Galzy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 706.
(2) L. O. Kunkel, *Phytopath.*, 29, 1939, p. 684.
(3) G. Morvan, 5e *Symp. europ. mal. virus arbres fruitiers*, Bologne, 1962, p. 39.

(*Station de Recherches viticoles, Centre de Recherches agronomiques du Midi, Montpellier.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur les modifications ultrastructurales de la* pars tuberalis *du Rat après hypophysectomie.* Note (*) de MM. **Fred Stutinsky**, **Aimé Porte** et Mlle **Marie-Élisabeth Stoeckel**, transmise par M. Robert Courrier.

Chez le Rat hypophysectomisé depuis deux mois, les cellules de la *pars tuberalis* se différencient en éléments glandulaires évoluant vers le type gonadotrope (F.S.H.) ou corticotrope. Un certain nombre de cellules de type F. S. H. présentent des modifications ultrastructurales caractéristiques des cellules de castration.

L'hypophysectomie « totale » classique laisse subsister la plus grande partie de la *pars tuberalis* dont l'importance initiale varie avec les espèces considérées (1). Chez le Rat, la *pars tuberalis* tapisse toute l'éminence médiane jusqu'au voisinage du chiasma optique. Elle est formée de cellules épithéliales indifférenciées, sans affinité tinctoriale particulière. On considère l'hypophysectomie par la voie parapharyngée comme complète car on tient pour physiologiquement négligeable la lame cellulaire qui subsiste. Or, l'un de nous a montré (2) que le reste de la *pars tuberalis*, après hypophysectomie, subit des transformations tout comme l'éminence médiane : la lame épithéliale s'épaissit et des fibres nerveuses neurosécrétoires y pénètrent. Un certain nombre de cellules, au contact de ces fibres, présentent une affinité intense pour la fuchsine paraldéhyde et les caractères cytologiques de cellules de castration (2).

L'étude au microscope électronique de la *pars tuberalis* chez le Rat hypophysectomisé nous a montré dès le deuxième mois une différenciation glandulaire typique des cellules épithéliales en éléments gonadotropes (F. S. H.) et surtout corticotropes.

Ces cellules de type F. S. H. (3) présentent deux aspects évolutifs, l'un caractérisé par une pauvreté relative en structures ergastoplasmiques (*fig.* 1), l'autre, au contraire, par le développement en dehors de la zone golgienne de nombreuses cavités ergastoplasmiques renfermant un matériel floconneux de faible densité (*fig.* 2). Les granules spécifiques, d'un diamètre moyen d'environ 200 mμ sont généralement nombreux et tendent à s'accumuler à la périphérie. Certaines de ces cellules sont remarquablement volumineuses et l'abondance de cavités ergastoplasmiques à contenu floconneux, plus ou moins dilatées, traduit une évolution vers la « cellule de castration ». On trouve fréquemment dans leur cytoplasme des formations denses de type lysosome ou lipopigment (*fig.* 2). Ces éléments gonadotropes sont groupés en îlots qui se colorent assez fortement au P. A. S. sur nos coupes semi-fines de contrôle.

Les cellules de type corticotrope [(4), (5), (6)], chromophobes sur nos préparations optiques, ont une forme allongée et anguleuse. Leur cytoplasme renferme de nombreux ribosomes libres, des amas vésiculaires

dispersés d'origine golgienne et des granules spécifiques plus petits que ceux des cellules gonadotropes (diamètre moyen de 150 mμ), à disposition périphérique assez caractéristique (*fig.* 3). Les cellules sont pour la plupart pauvres en granulations et apparaissent fréquemment ciliées. Elles tendent à s'organiser systématiquement autour de cavités folliculaires contenant des dépôts de substance amorphe (« colloïde ») et émettent dans la lumière des villosités et des cils (*fig.* 4). Les formations ciliaires diffèrent dans ce cas de celles décrites dans l'adénohypophyse de mammifère ([7]) par l'existence constante d'un doublet central (*fig.* 4). Les cellules bordant directement les cavités folliculaires présentent des systèmes de jonction apicaux de type desmosome ou bandelette obturante; elles sont beaucoup plus pauvres en granulations spécifiques que les éléments voisins de même nature.

Discussion. — L'hypertrophie de la *pars tuberalis* après hypophysectomie a été observée par un certain nombre d'auteurs chez le Rat ([2]), le Chien ([8]), le Lapin ([9]) et l'Homme ([10]). Nos résultats montrent que les cellules de la *pars tuberalis* peuvent, dans ces conditions, se différencier en éléments glandulaires typiques. Cette constatation soulève divers problèmes :

a. Doit-on tenir compte de cette différenciation de la *pars tuberalis* dans l'interprétation des modifications physiologiques observées chez l'animal hypophysectomisé, après un certain délai ? Il ne semble pas que les hormones élaborées dans la *pars tuberalis* interviennent efficacement dans la physiologie des glandes endocrines : celles-ci restent, en effet, atrophiques et certaines cellules différenciées de la *pars tuberalis* reflètent une insuffisance du niveau des hormones circulantes (évolution des cellules F. S. H. en cellules de castration).

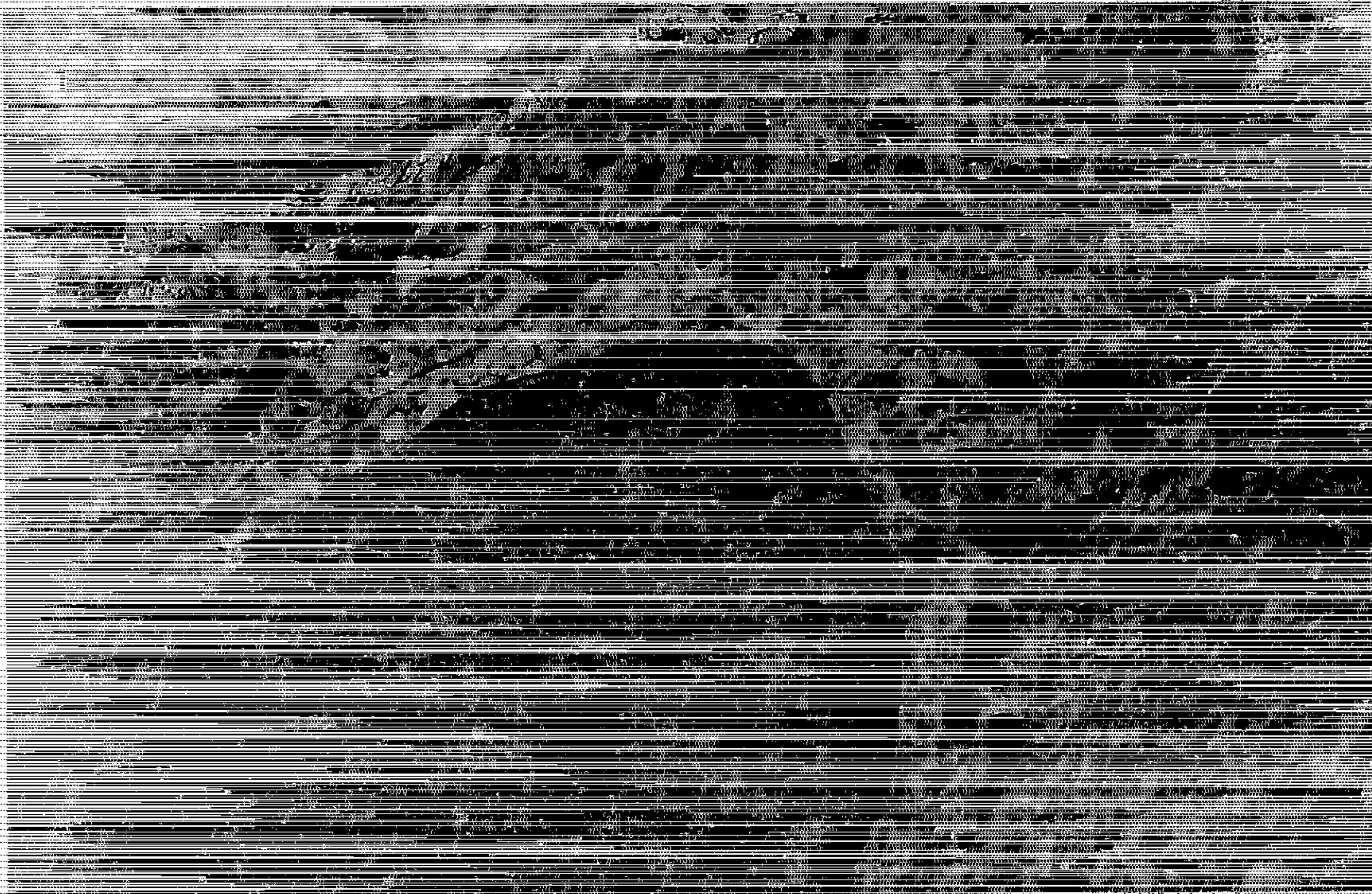
b. Bien que les extraits hypothalamiques de rat ne semblent pas renfermer d'A. C. T. H., il paraît nécessaire de vérifier ces données en éprouvant des extraits hypothalamiques de rats hypophysectomisés depuis au moins deux mois.

c. Quoi qu'il en soit, l'importance plus ou moins grande de la *pars tuberalis* suivant les espèces peut être une cause d'erreur dans l'appréciation de l'origine des propriétés des extraits hypothalamiques [([11]), ([12]), ([13])].

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellules de type F. S. H. relativement pauvres en ergastoplasme. *En haut*, fibrilles collagènes et vaisseau. Une basale continue sépare l'épithélium de l'éminence médiane (G × 10 000).

Fig. 2. — Cellules de type F. S. H. riches en cavités ergastoplasmiques remplies d'une substance floconneuse; zone golgienne très développée; présence de corps denses de type lysosome (L). Début d'évolution vers la cellule de castration. *En haut*, fibrilles collagènes et éléments nerveux (G × 12 500).



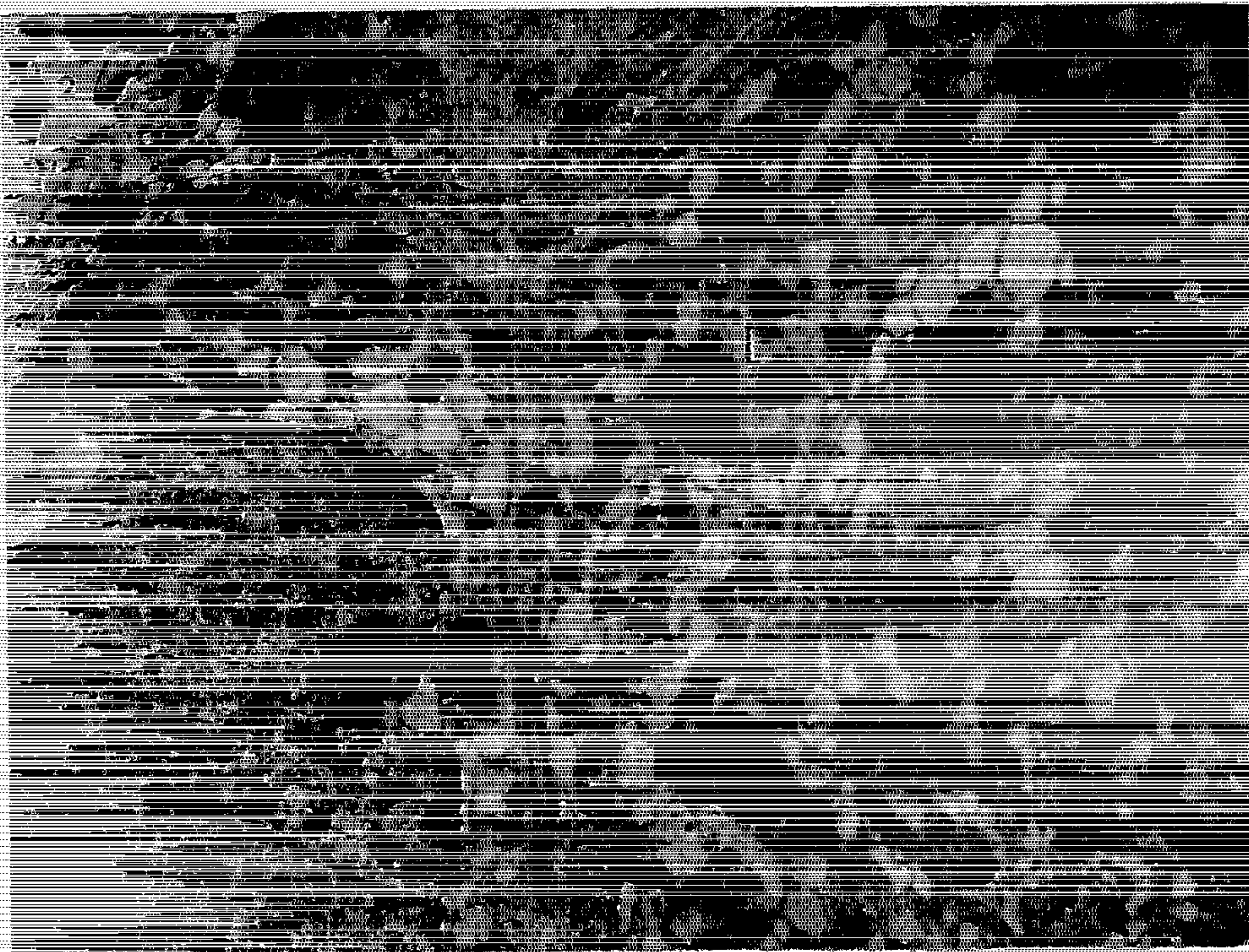
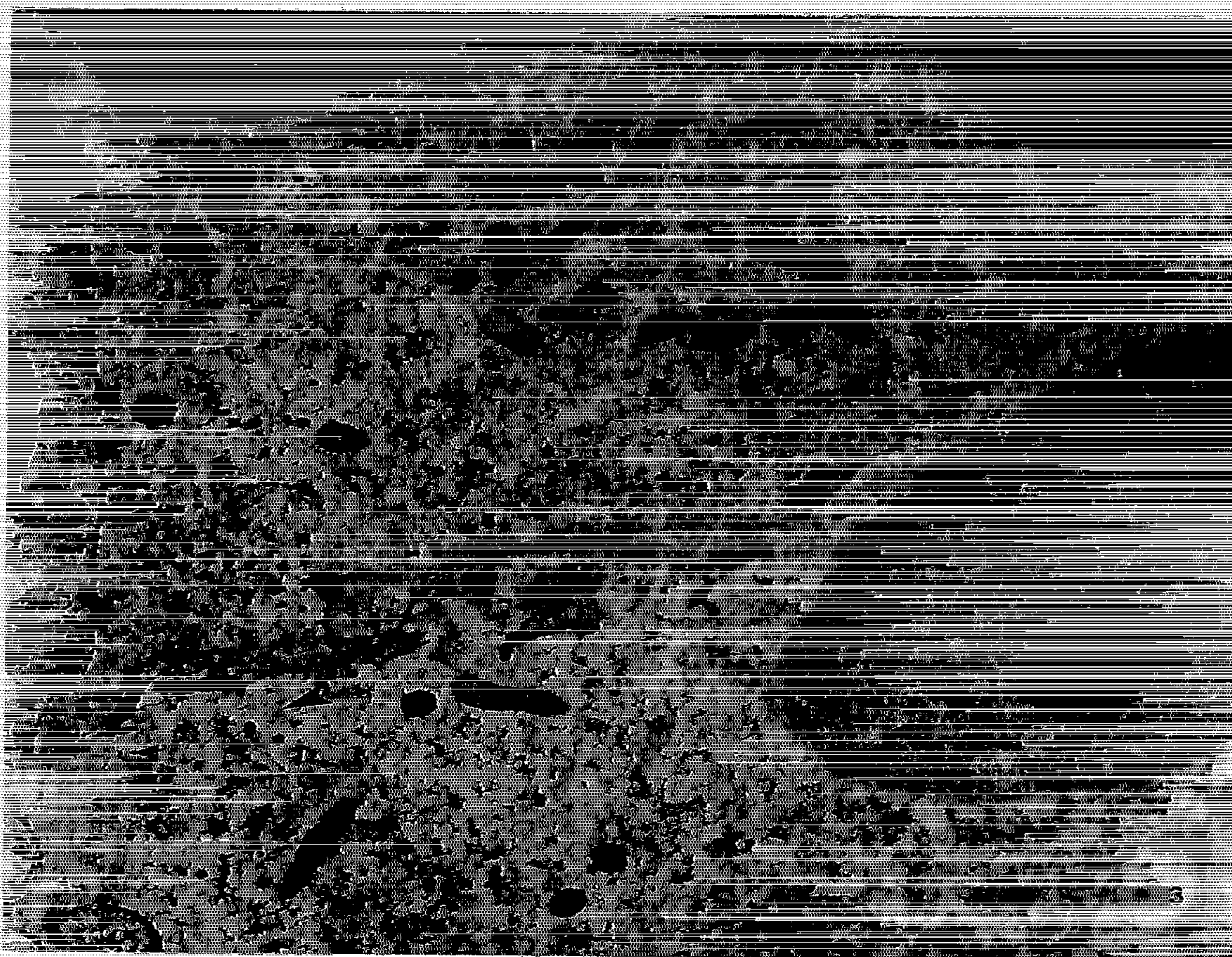


PLANCHE II.



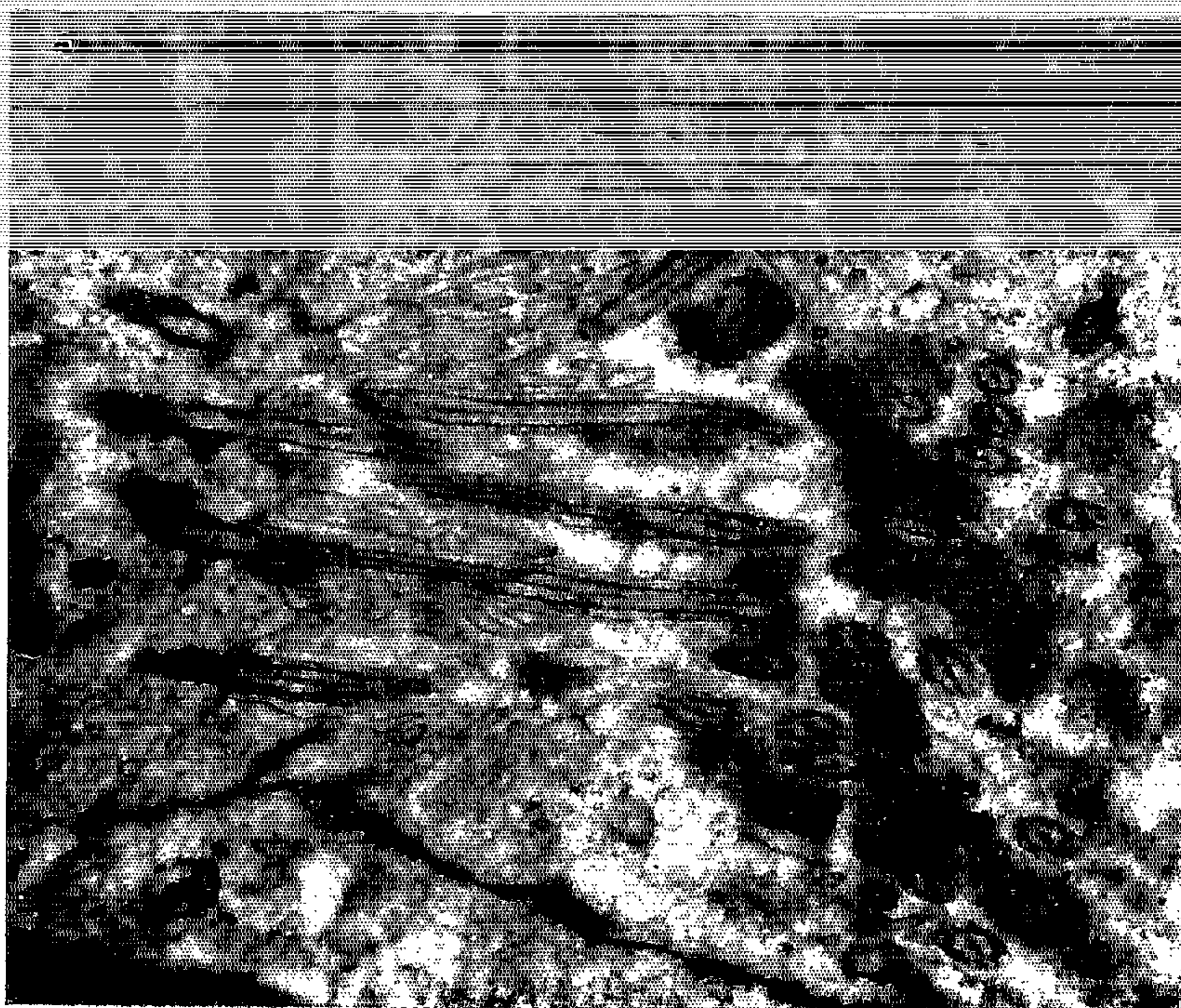


Fig. 3. — Éléments corticotropes. *En haut*, cellule relativement riche en granules spécifiques; *en bas*, cellule renfermant de nombreux ribosomes libres et seulement quelques granules (flèche) (G × 10 000).

Fig. 4. — Éléments corticotropes disposés autour d'une cavité folliculaire; Noter les dépôts de substance colloïde dans la lumière, les cils (avec doublet central), les systèmes de jonction intercellulaires de type desmosome ou bandelette obturante (G × 15 000).

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) B. Romeis, *Die Hypophyse; Handbuch der mikr. Anat. Mensch.*, Moellendorf, Springer, III, 1940.
(2) F. Stutinsky, *C. R. Anat.*, 92, 1955, p. 1256.
(3) B. G. Barnes, in *Cytologie de l'Adénohypophyse*, C. N. R. S., 1963, p. 91.
(4) M. G. Farquhar, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 291.
(5) J. F. Foncin et J. Le Beau, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 249.
(6) J. F. Foncin, Communication personnelle.
(7) B. G. Barnes, *Ultrastructure Research*, 5, 1960, p. 453.
(8) F. Stutinsky, M. Bonvallet et P. Dell, *Ann. Endocrinol.*, 10, 1950, p. 505.
(9) V. Gaupp et A. Spatz, *Acta neuroveget*, Wien, 12, 1955, p. 285.
(10) J. Le Beau, S. Nicolaïdès et J. F. Foncin, *Act. endocrinol.*, 4e série, Expansion scientifique, Paris, 1963, p. 227.
(11) R. Courrier, M. Jutisz et A. Collonge, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3774.
(12) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-Jeanne Klein.
(13) Travail en partie subventionné par la D.G.R.S.T., convention no 61-FR-152 et par le C. N. R. S. dans le cadre de la R. C. P., no 39.

(*Institut de Physiologie générale,
Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Action inhibitrice d'une longue photopériode et d'une température élevée sur l'apparition des sexupares ailés de* Dysaphis plantaginea *Pass.* (*Homoptères*, Aphididæ). Note (*) de M. **Lucien Bonnemaison**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Une photopériode de 16 h ou une température de 24° inhibent en 3 à 5 jours la production des sexupares ailés, mais elles ne détruisent pas la neurosécrétion qui conditionne l'apparition de ces derniers.

Nous avons indiqué dans une Note précédente [1] l'action combinée de scotopériodes journalières de 8, 12 ou 24 h et de l'effet de groupe sur l'apparition des sexupares ailés; celle-ci se produit dès qu'une quantité-seuil d'hormone SH_s se trouve dans l'organisme maternel.

Les expériences mentionnées ci-dessus ont eu pour but de préciser les modalités de l'accumulation de l'hormone H_s et de son inhibition ou de sa destruction par des facteurs adverses (scotopériode de 8 h, haute température).

Des larves au premier stade provenant d'une souche maintenue à 20°C et sous une scotopériode de 8 h ont été élevées individuellement à l'obscurité permanente; elles ont engendré des virginipares aptères puis, à partir du 12e jour après le début de l'expérience, un pourcentage croissant de sexupares ailés (*fig.* 1, A). Un autre lot de larves a été élevé individuellement pendant 6 jours puis en groupe (*fig.* 1 B) : les sexupares ailés sont apparus le 4e jour. Sous une scotopériode de 12 h, la suppression de l'effet de groupe entraîne, 4 jours plus tard une diminution du pourcentage des sexupares ailés [1].

Des virginipares aptères élevés, dès la mue imaginale, en groupe et sous une scotopériode de 12 h engendrent des sexupares ailés à partir de la 4e scotopériode (*fig.* 1, C, E); la production des ailés cesse si l'on soumet ultérieurement ces aptères à une (*fig.* 1, E) ou deux (*fig.* 1, C) scotopériodes de 8 h.

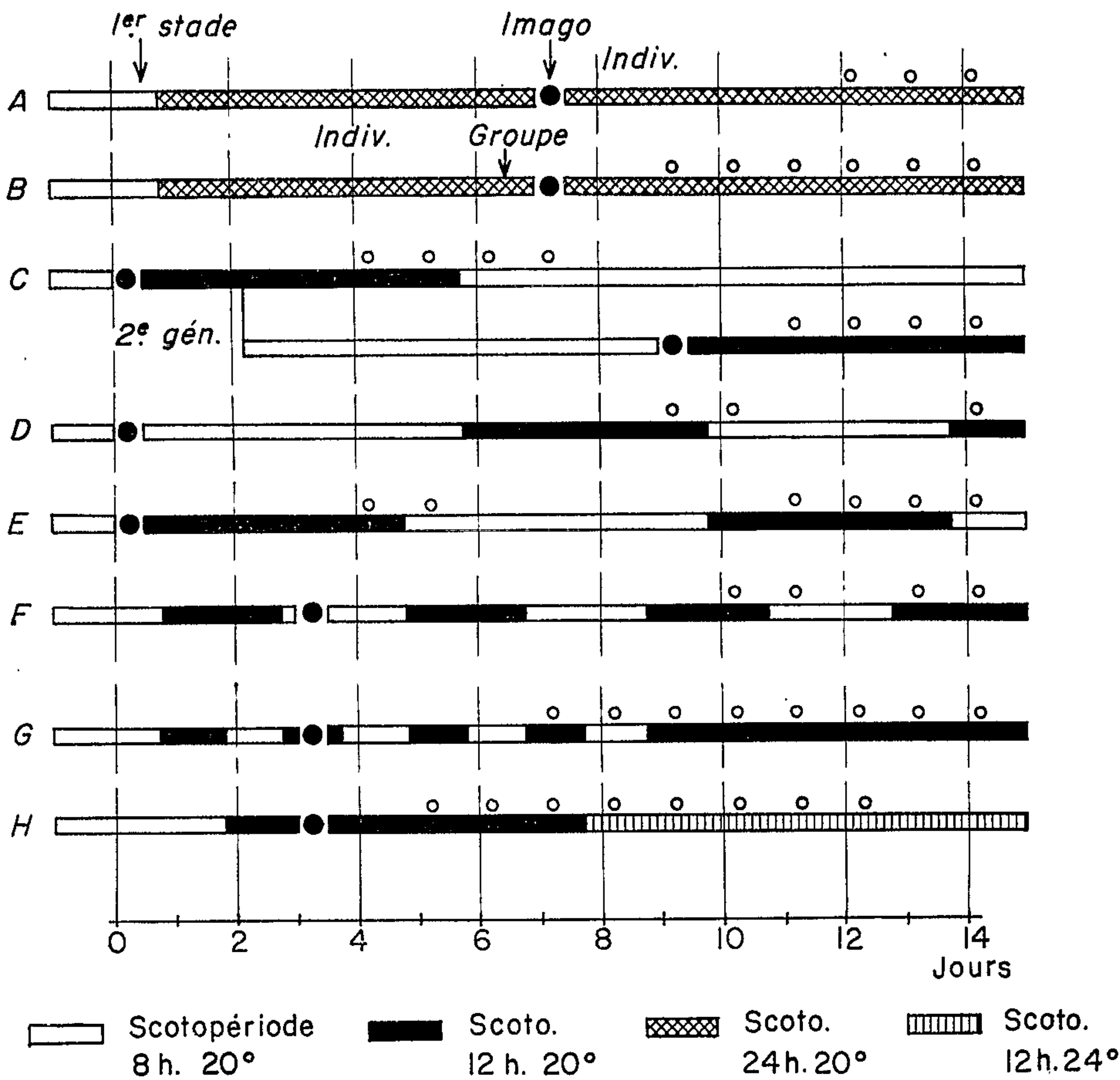
Afin de déterminer si les Pucerons accumulaient une quantité d'hormone proportionnelle au nombre de scotopériodes de 12 h auxquelles ils étaient exposés, des virginipares aptères ont été élevés en groupe pendant 6 ou 9 jours sous une scotopériode de 12 h, puis toujours en groupe sous une scotopériode de 8 h et à 20° ou de 12 h et à 24°.

Le pourcentage des sexupares ailés est d'autant plus important que les mères ont été exposées à un nombre plus élevé de scotopériodes de 12 h; l'apparition des sexupares cesse après trois scotopériodes de 8 h à 20° ou cinq scotopériodes de 12 h à 24° (*fig.* 1, H).

Les scotopériodes de 8 h inhibent rapidement l'hormone H_s mais elles ne la détruisent pas : les sexupares sont engendrés à nouveau dès que les mères sont exposées à une ou deux scotopériodes de 12 h (*fig.* 1, D, E).

Stades élevés sous une scotopériode de 12 h et nombres de scotopériodes.		Conditions ultérieures d'élevage.	Jours après l'élevage sous une scotopériode de 8 h (% de sexupares ailés). 1.	2.	3.	4.	5.	6.
4e stade larvaire et imago.	6 Scot.	8 h-20°	41	34	2	0	0	0
	6 »	12 -24°	50	15	2	2	1	0
	9 »	8 -20°	92	56	9	0	0	0
du 1er stade jusqu'après la mue imaginale.	—9 »	8 -20°	76	30	2	0	0	0
	—9 »	12 -24°	83	13	15	14	19	0

Les expériences F et G montrent que l'hormone H_s est produite à chaque scotopériode de 12 h; les sexupares apparaissent dès que leur mère a été exposée, de façon continue ou discontinue, à quatre ou cinq scotopériodes de 12 h, c'est-à-dire lorsque leur organisme renferme quatre ou cinq fois 0,25 SH_s soit 1 à 1,25 SH_s. A la seconde génération



La date de la mue imaginale est indiquée par un ● et la présence des sexupares ailés par un ○; la ponte commence 2 jours après la mue imaginale; elle comprend des virginipares aptères (qui ne sont pas représentés), mélangés ou non aux sexupares ailés.

du lot C, les sexupares ailés sont engendrés dès que leur mère a été exposée à quatre scotopériodes de 12 h au total : deux à l'état d'embryon (1er et 2e jours de l'expérience) et deux à l'état de jeune imago (10 et 11e jours).

(*) Séance du 31 août 1964.

(1) L. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1663.

(*Station Centrale de Zoologie agricole, I. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur les radicaux libres induits dans la thymidine tritiée ou irradiée par les rayonnements X et γ.* Note de M. **Marcel Lacroix** et Mme **Claudine Williams-Dorlet**, présentée par M. Jean Lecomte.

On établit que l'irradiation de la thymidine, à l'état solide, par les électrons du tritium ou par les rayonnements X et γ (^{60}Co), donne naissance à deux types de radicaux de structure apparentée. L'un est caractérisé par un spectre à huit raies, qui se retrouve également dans la thymine, tandis que l'autre se manifeste par un multiplet de quatre raies.

Des recherches nombreuses ont été effectuées à l'aide de la résonance paramagnétique électronique sur la nature et la concentration des radicaux libres produits dans les acides nucléiques par les rayonnements ionisants [1]. Toutefois, il ne semble pas que des études de l'autodécomposition d'un composé tritié, à l'état solide, aient été réalisées par cette méthode.

Le but de cette Note est de développer cette question dans le cas de la thymidine tritiée. L'échantillon utilisé (offert par le Docteur W. Verly) avait une activité spécifique égale à 1,6 mc/mM, correspondant à un débit de 2 krad par jour. En vue d'établir une comparaison des résultats avec ceux obtenus à l'aide des rayonnements X et γ, on a fait usage, comme sources, d'un tube de rayons X de 150 kV-10 mA, et d'une pastille de ^{60}Co, de 190 Ci. Les échantillons tritiés étaient placés dans des tubes en quartz scellés sous vide, tandis que les autres, de provenance commerciale (Schwarz), ont été irradiés sous air et sous vide.

Les observations furent faites avec un spectromètre Varian de type 4502-06, muni d'une modulation à 100 kHz. Quant au nombre de

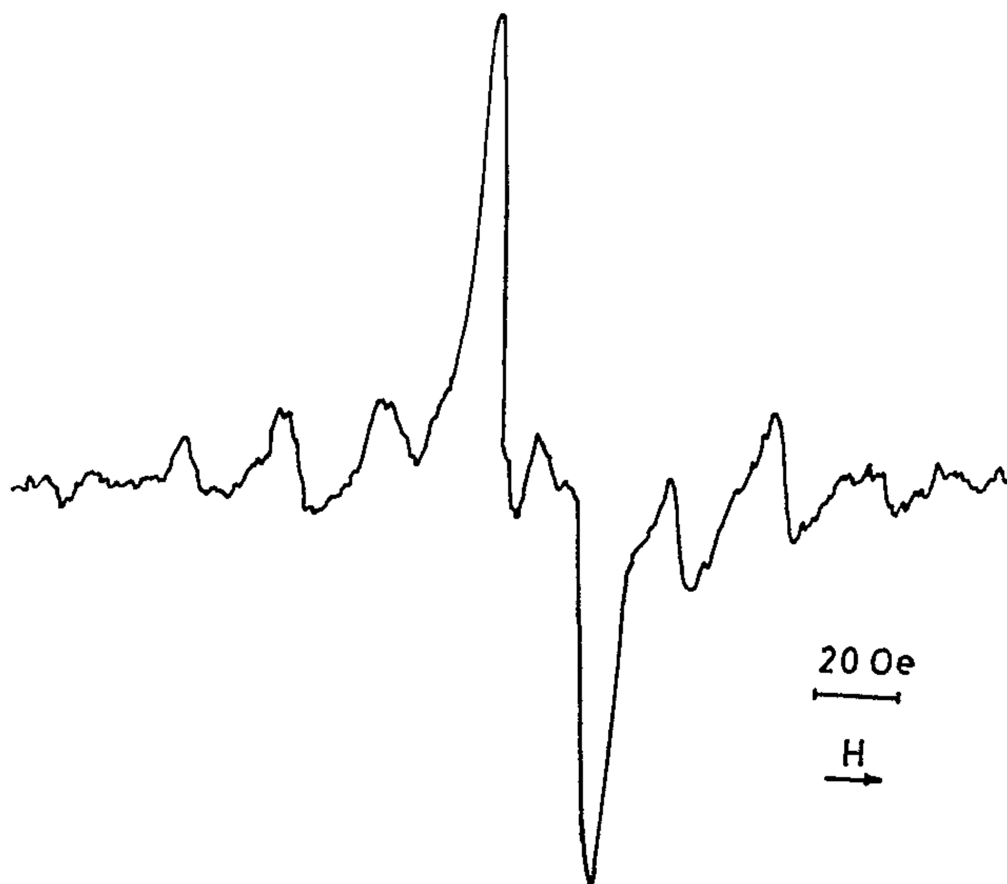


Fig. 1 *a*. — Spectre de la thymidine tritiée à 77 ou 293°K.

centres paramagnétiques, il se déduisait de la mesure de l'intensité des raies, selon la méthode du premier moment, décrite par Burgess ([2]) et par Köhnlein et Müller ([3]).

La figure 1 *a* représente le spectre de la thymidine tritiée, aux températures de 77 et 293°K, après une période d'irradiation interne de dix

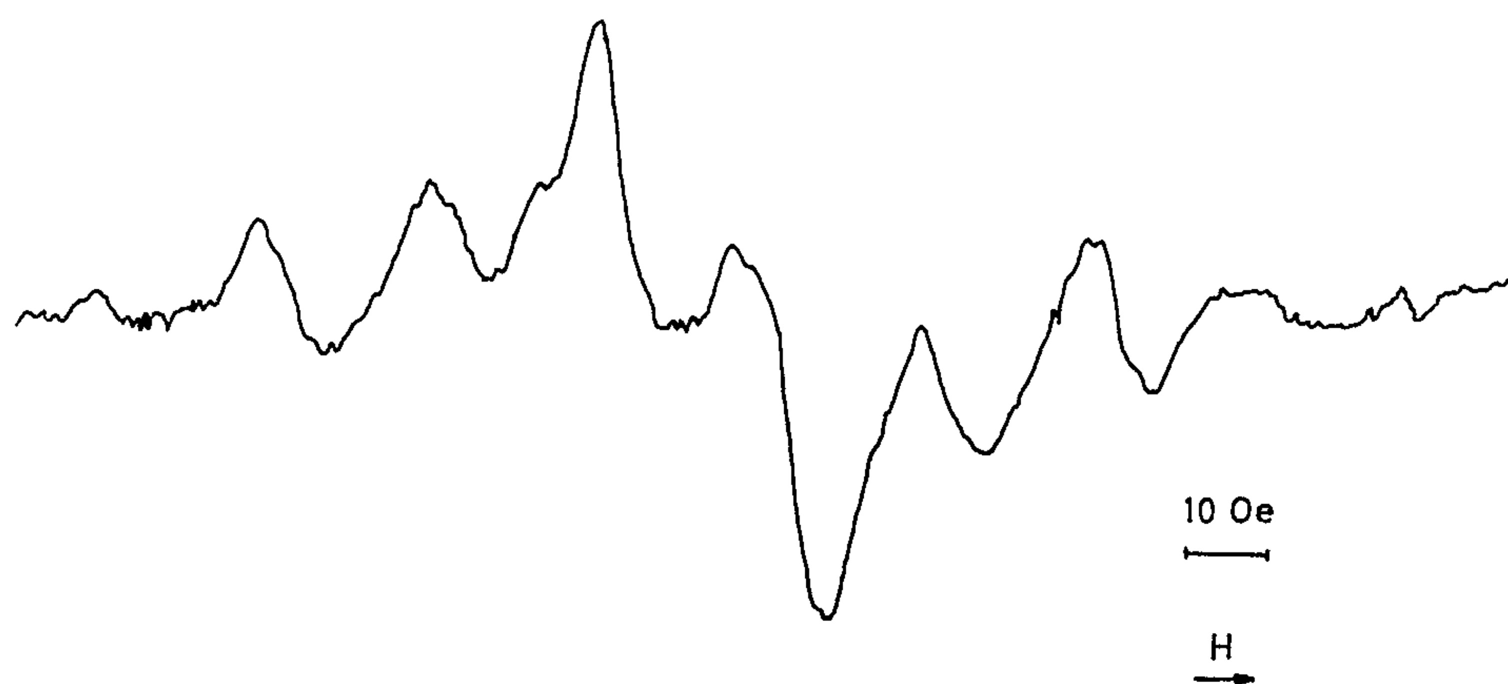


Fig. 1 *b*. — Spectre de la thymidine normale irradiée sous air à 293°K, observé à 77 et 293°K. Dose de rayonnement X : 500 krad.

mois à 77°K. On constate que, dans ces conditions, on n'observe aucun effet de température sur la forme du spectre, qui reste un multiplet à huit composantes, dont l'écart hyperfin est égal à 23 Oe. Le rendement radiochimique, G, déterminé à la température de 293°K, s'élève à 8.10^{-2}.

La figure 1 *b* montre la forme du spectre, observé à 77 et 293°K, dans la thymidine normale irradiée à 293°K avec une dose de rayonnement X

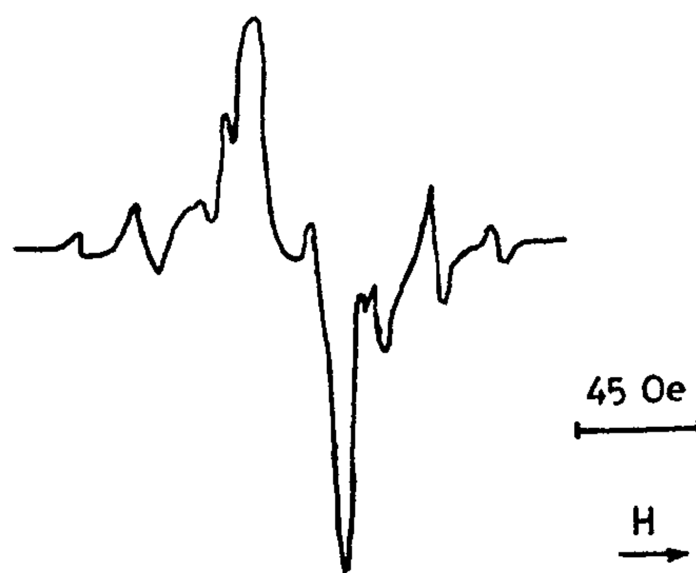


Fig. 2. — Spectre de la thymidine irradiée sous air à 293°K, observé sous air à 77 ou 293°K. Dose de rayonnement γ (^{60}Co) : 40 Mrad.

égale à 500 krad. Le rendement radiolytique correspondant est égal à 9.10^{-2}. Il est intéressant de constater que les résultats obtenus avec la thymidine tritiée sont identiques à ceux de la thymidine normale, irradiée avec les rayons X et γ. Ces conclusions sont d'ailleurs en bon accord avec celles obtenues par Apelgot et Ekert ([4]) dans le cas des solutions.

D'autre part, on constate que les irradiations de la thymidine conduisent à un spectre fort analogue au multiplet observé avec la thymine irradiée (*fig.* 2). Cette similitude suggère que les radicaux induits dans la thymidine se localisent essentiellement sur la partie basique, comme

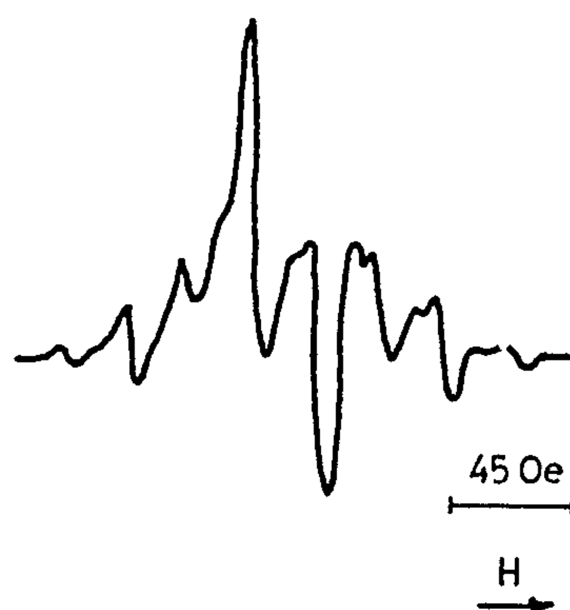


Fig. 3. — Spectre de la thymidine normale irradiée à 293°K, observé à 293°K.
Dose de rayonnement γ (^{60}Co) : 95 Mrad.

l'avaient déjà indiqué d'autres auteurs [([5]), ([6])]. À des doses supérieures à 10 Mrad, le spectre de la thymidine présente des modifications, qui affectent principalement les deux composantes centrales.

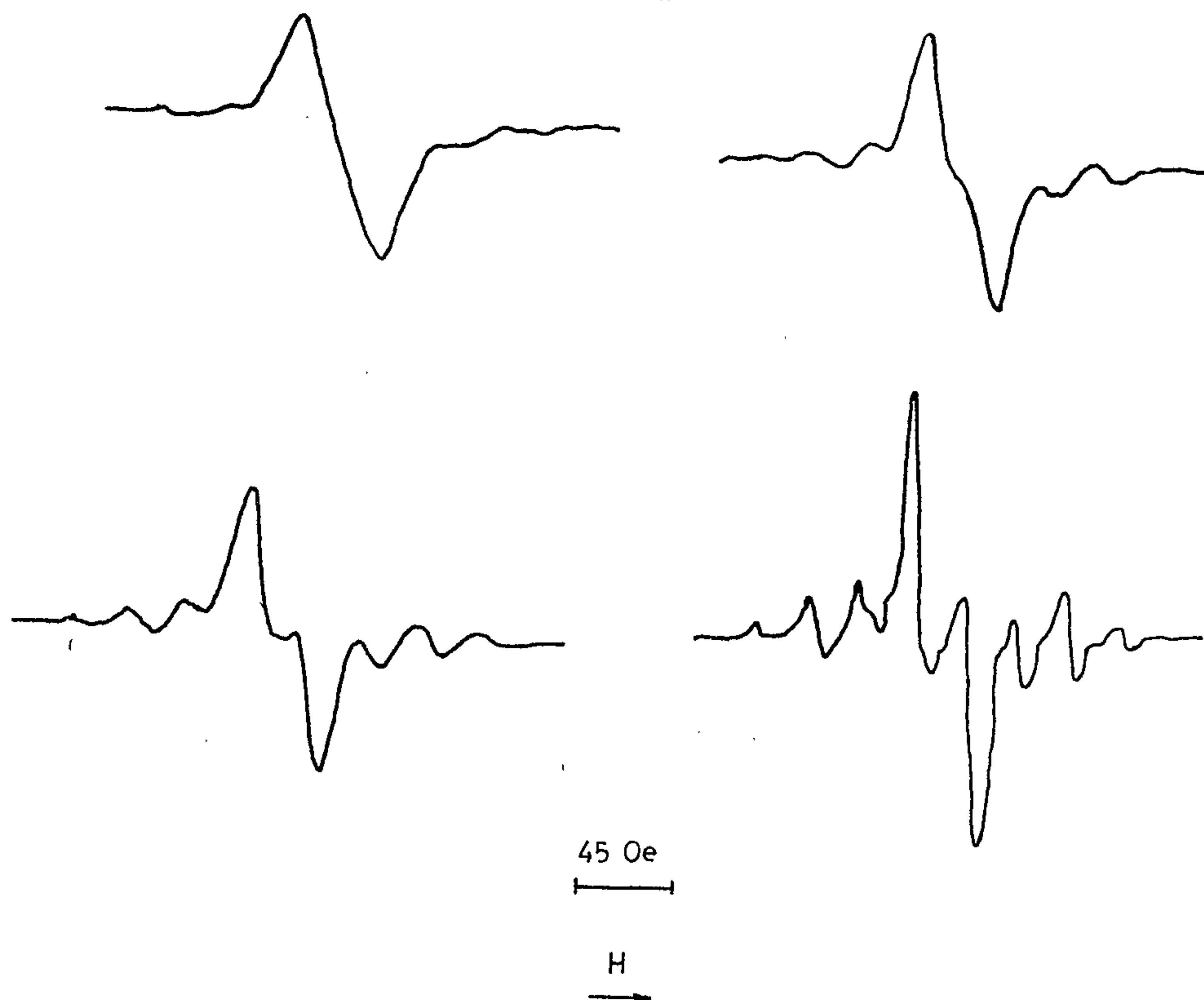


Fig. 4. — Spectre de la thymidine normale irradiée à 293°K, observé à 293°K.
Dose de rayonnement γ (^{60}Co) : 95 Mrad.
Influence de la puissance microonde (0-10-20-25 dB).

Comme l'illustre la figure 3, on observe à 293°K une structure hyperfine très nette (quatre composantes) dans le centre du multiplet à huit composantes. Cette structure disparaît d'ailleurs de façon réversible avec la température. En outre, alors que la puissance microonde n'influence pratiquement pas la forme des spectres obtenus aux faibles doses, elle la transforme radicalement dans le cas de très fortes doses. Dans la figure 4, est représentée la forme du spectre d'un échantillon irradié (293°K) avec une dose de 95 Mrad, obtenu à 293°K pour des atténuations variant entre 0 et 25 dB. A 77°K, la structure à quatre raies n'apparaît dans le centre du spectre que pour des atténuations supérieures à 40 dB. L'ensemble de ces dernières observations permet de conclure à l'existence, dans la thymidine irradiée, de deux types de radicaux.

Comme la structure à quatre composantes n'apparaissait pas pour des doses inférieures à 10 Mrad, nous avons essayé d'en déceler l'existence sous-jacente, en suivant l'évolution de la forme et de l'intensité du signal en fonction du temps après la fin de l'irradiation. Effectivement, celle-ci a révélé que le rapport des intensités des deux composantes centrales et des six composantes latérales augmente de 100 % en un an. On peut donc conclure, de façon décisive, qu'il s'agit bien d'une structure traduisant l'existence d'un second type de radical libre qui, selon une suggestion due au Professeur J. Duchesne, serait le résultat d'un effet de tautomérisation du premier.

(1) *Voir* J. Duchesne, *Symp., Brno, Int. At. Energy Agency,* Vienne, 1962, p. 142 et A. Müller, *Int. J. Rad. Biol.*, 6, 1963, p. 137.
(2) V. R. Burgess, *J. Sc. Inst.*, 38, 1961, p. 98.
(3) W. Köhnlein et A. Müller, *Phys. in Med. Biol.*, 6, 1962, p. 599.
(4) S. Apelgot et P. Ekert, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 505.
(5) H. Shields et W. Gordy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 45, 1959, p. 1137.
(6) A. Van de Vorst et Cl. Williams-Dorlet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2183.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

BIOPHYSIQUE. — *Étude du mécanisme d'agrégation thermique de la β-lactoglobuline.* Note de M. **Dominique Pantaloni**, présentée par M. Georges Champetier.

L'agrégation thermique de la β-lactoglobuline semble être la dernière étape d'une série de réactions consécutives où les groupes SH et la charge électrique de la protéine jouent un rôle prépondérant. Nous présentons les données thermodynamiques relatives aux différentes étapes du processus de dénaturation thermique. La formation d'agrégats hybrides entre lactoglobulines A et B a été étudiée.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que par chauffage, la β-lactoglobuline subit un changement de conformation irréversible R → S, suivant une cinétique d'ordre 1. Cette réaction précède l'agrégation thermique de la protéine comme le montre l'enregistrement de la cinétique des deux réactions suivies, à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 15, par spectrophotométrie de différence à 300 mμ par rapport à une solution non chauffée.

La partie ascendante de la courbe 1 (*fig.* 1) correspond à un changement de spectre accompagnant la transition R → S. Nous avons vérifié que la deuxième partie de cette courbe correspond à une diminution de la lumière transmise imputable au phénomène de diffusion de la lumière par les agrégats.

La cinétique d'agrégation à également été suivie de façon indirecte par ultracentrifugation analytique à 20°C (Spinco E); la réaction a été bloquée par refroidissement après différents temps de chauffage à 76°C, à pH 6,9 en tampon phosphate $\mu = 0,1$.

Les résultats obtenus par ultracentrifugation analytique montrent qu'après une dizaine de minutes de chauffage, il se forme un système à deux constituants : le constituant lent possède la même constante de sédimentation, 2,9 s, que la β-lactoglobuline native dimère N_2; il serait donc formé essentiellement de lactoglobuline dimère S_2. Le constituant rapide est formé d'une population d'agrégats dont la polydispersité n'est pas très large et dont la constante moyenne de sédimentation est de 27 s.

Nous avons mesuré la concentration relative des constituants par planimétrie sur des clichés agrandis dix fois. Comme le montre la représentation en $(C_0/C) - 1$ en fonction du temps (*fig.* 1, courbe 3), la disparition de la lactoglobuline S_2 est une réaction du deuxième ordre. Le temps de latence de la réaction d'agrégation est dû essentiellement à la réaction de transconformation R → S. Donc, seule la lactoglobuline S semble pouvoir s'agréger. Le fait qu'on ne trouve pas de produits intermédiaires d'agrégation entre le dimère S_2 et les gros polymères permet de penser que la réaction d'ordre 2 observée est une tétramérisation suivie par une série de réactions rapides aboutissant à la formation d'agrégats de constante de sédimentation 27 s.

Résultats obtenus par spectrophotométrie. — Puisque nous avons vu par ultracentrifugation que la taille moyenne des agrégats ne varie pratiquement pas au cours du temps de chauffage, la lumière diffusée par ces agrégats est une fonction linéaire de leur concentration. Les mesures photométriques en lumière ultraviolette à 300 mμ enregistrée en densité optique en fonction du temps permettent donc de suivre la réaction d'agrégation : c'est ce que prouve la superposition des courbes 1 et 2 (*fig.* 1) obtenues respectivement par photométrie et par ultracentrifugation.

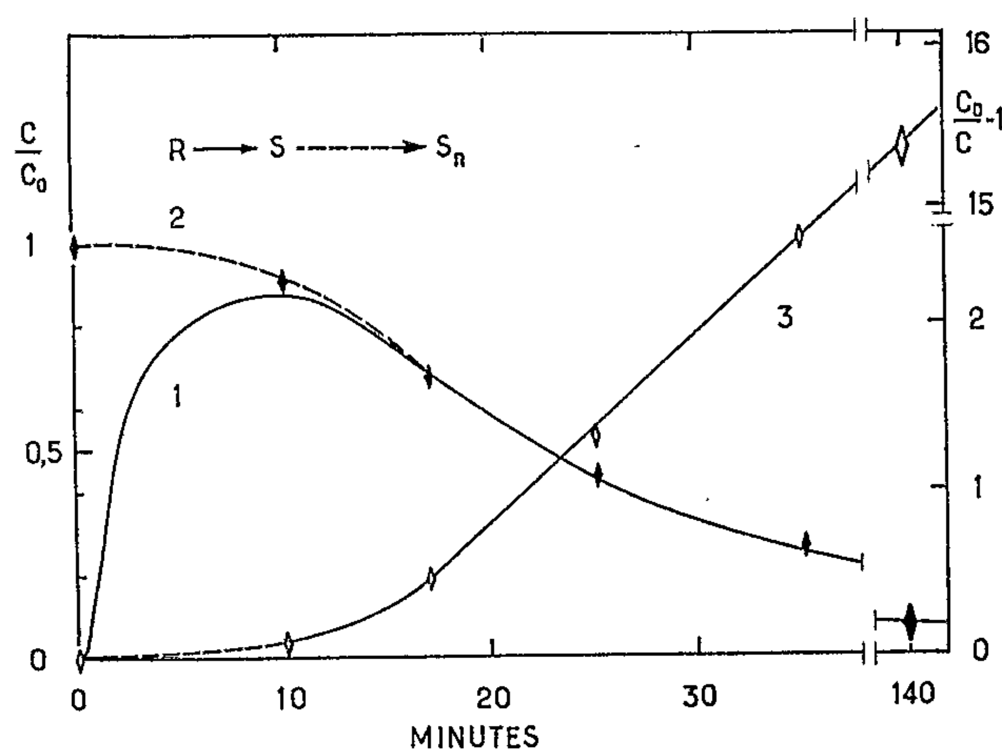


Fig. 1. — Cinétique de dénaturation et d'agrégation thermique de la β-lactoglobuline à 76°C en tampon phosphate pH 6,9, μ = 0,1; concentration : 7,7 mg/ml.

—·— Courbe 1 : Variation relative de la concentration de lactoglobuline S par variation de la densité optique à 300 mμ.

--◆-- » 2 : Variation relative de la concentration du constituant lent par ultracentrifugation analytique.

» 3 : Courbes 1 et 2 dans une représentation du deuxième ordre.

Action de différents agents sur la cinétique d'agrégation thermique. — Nous avons étudié par la méthode photométrique la cinétique de dénaturation et d'agrégation thermique de la β-lactoglobuline A en fonction de la concentration protéique, de la valeur du pH, et de la force ionique, de la concentration en ions de métaux lourds et en fonction de la température.

Concentration protéique. — La vitesse d'agrégation est proportionnelle au carré de la concentration de β-lactoglobuline dans la zone de température étudiée (70 à 96°C) ce qui confirme que la réaction est bimoléculaire.

Ions de métaux lourds. — Les ions Cu^{++} catalysent la réaction d'agrégation, les ions Hg^{++} ont un effet tout différent; ils inhibent complètement la réaction à raison d'un ion Hg^{++} par lactoglobuline dimère (P. M. 36 000). Il semble donc que le groupe SH de chaque monomère démasqué lors de la transition R → S joue un rôle prépondérant dans cette agrégation qui

pourrait se faire par formation de ponts disulfures comme l'indiquent Stauff et Barthel ([2]). Le Cu^{++} catalyse cette réaction et le Hg^{++} l'inhibe.

Effet de la force ionique et du pH. — Nous retrouvons comme l'ont montré Briggs et Hull ([3]) que la vitesse intrinsèque d'agrégation est d'autant plus grande que la valeur du pH est plus près de celle du point isoélectrique et que la force ionique est plus élevée. Cependant l'effet apparent peut être tout différent car ces deux agents physiques ont un effet inverse sur la transition initiale R → S qui limite l'agrégation. A pH 7, à 75°C, $\mu = 1$ la thermodénaturation est pratiquement nulle.

Ces deux effets apparemment opposés peuvent s'expliquer par la diminution des interactions électrostatiques.

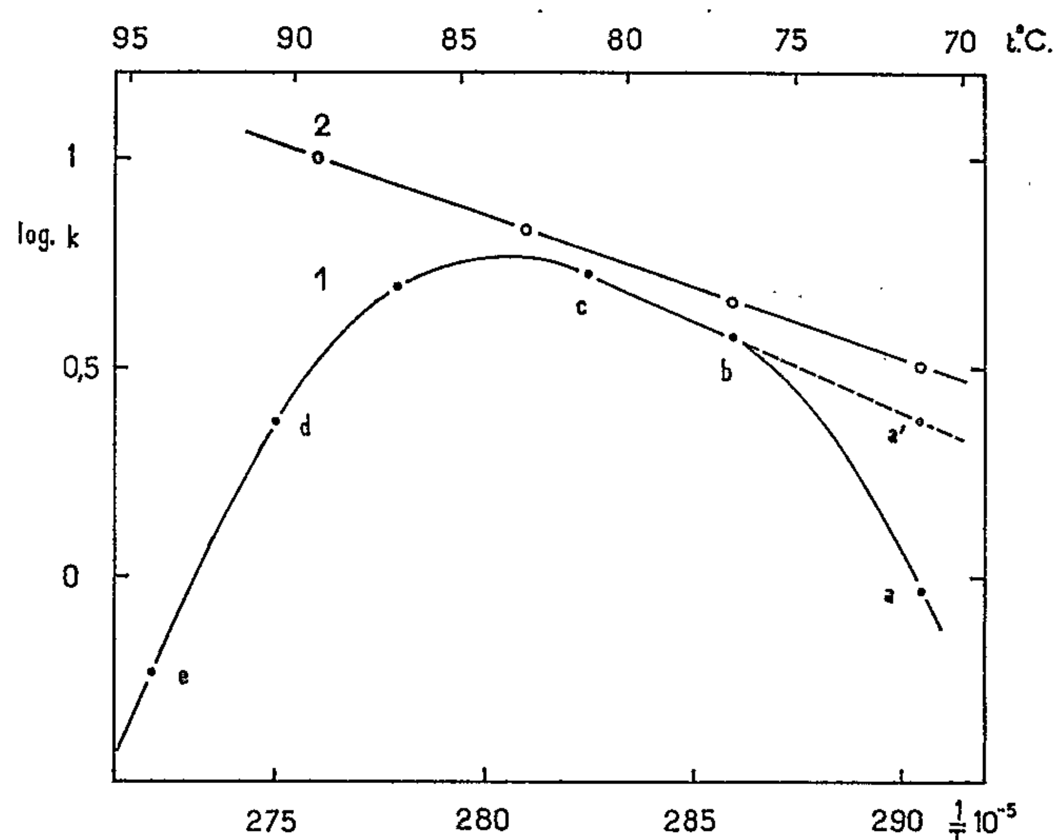


Fig. 2. — Variation du logarithme de la constante de vitesse d'agrégation en fonction de l'inverse de la température absolue.

Courbe 1 : A partir de la lactoglobuline native.
» 2 : A partir de la β-lactoglobuline préchauffée 10 mn à 95°C et refroidie à 20°C.

Effet de température. — Les résultats obtenus par l'étude de la cinétique d'agrégation de la lactoglobuline A, en fonction de la température, à une concentration de 8 mg/ml en tampon phosphate pH 7 et $\mu = 0{,}1$ sont représentés sur la figure 3.

La courbe 1 représente la variation du logarithme de la constante de vitesse d'agrégation *k*, en fonction de l'inverse de la température absolue.

Au-dessous de 76°, segment *ab*, la réaction d'agrégation est limitée par la vitesse de transition R → S; après correction de cet effet nous obtenons une relation linéaire, segment *a'c*, entre log *k* et 1/T; au-dessus de 81° une réaction fortement exothermique limite la vitesse d'agrégation.

Les solutions préchauffées 10 mn à 95°C refroidies rapidement à 20°C et réchauffées à différentes températures présentent une variation de log *k* en fonction de 1/T parfaitement linéaire (*fig.* 2, courbe 2), qui est

très proche de celle obtenue au-dessous de 81°C sans préchauffage; nous avons donc par ce procédé favorisé la transition R → S puis la réaction exothermique ce qui nous permet alors d'étudier la réaction d'agrégation thermique isolée.

Le phénomène d'agrégation thermique de la β-lactoglobuline semble être l'aboutissement d'une suite de réactions successives que nous avons essayé de séparer pour atteindre leurs constantes thermodynamiques. Le mécanisme de réaction que nous proposons pour rendre compte des faits observés est le suivant :

$$N_2 \rightleftharpoons 2R \longrightarrow 2S \longrightarrow S_2 \longrightarrow S_4 \dashrightarrow S_n$$

		Équilibre	Ordre 1	Ordre 2	Ordre 2	
A 80°C.	$\Delta G^{\neq}$ (*)..	rapide	23 000	17 000	19 000	Réactions
pH 6,9,	$\Delta H^{\neq}$ (*)..	(4)	38 000	−91 000	15 000	rapides
μ 0,1.	$\Delta S^{\neq}$ (**)..	(5) et (6)	42	− 310	− 13	

(*) cal/mole; (**) cal/mole/degré.

La formation d'agrégats hybrides entre lactoglobulines A et B a été étudiée à partir des cinétiques d'agrégation :

$$V = k_A (A)^2 + k_B (B)^2 + k_{AB} (A)(B) + k_{BA} (B)(A),$$

k_A et k_B sont les constantes de vitesse d'agrégation des lactoglobulines A et B;

k_{AB} et k_{BA} sont les constantes de vitesse d'agrégation entre les lactoglobulines A et B.

Les résultats obtenus dans les trois cas particuliers où $(A) = 0$, $(B) = 0$ et $(A) = (B)$ montrent que $k_{AB} + k_{BA} = k_A + k_B$ ce qui signifie que pratiquement les lactoglobulines A et B, dans un mélange, s'agrègent au hasard.

(1) D. Pantaloni, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5753.
(2) J. Stauff et H. Barthel, *Koll. Z.*, 179, 1961, p. 1.
(3) D. R. Briggs et R. Hull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2007.
(4) C. Tanford et V. G. Taggart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1634.
(5) D. Pantaloni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2459 et 256, 1963, p. 4994.
(6) M. Dupont, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOPHYSIQUE. — *Étude des modifications réversibles de structure de la trypsine bovine en fonction du pH et de la température.* Note de Mme **Anne d'Albis**, présentée par M. Georges Champetier.

La transformation de la forme inactive en la forme active de la trypsine est liée à l'ionisation d'un carboxyle de pK 3,5. D'autre part, les constantes thermodynamiques correspondant aux transitions thermiques réversibles de la trypsine sont données entre pH 1,2 et 3,4.

Comme de nombreuses protéines, la trypsine en solution existe sous des formes différentes selon le pH et la température.

Nous avons étudié ces modifications de structure par polarimétrie et par spectrophotométrie ultraviolette de différence à l'aide d'un spectropolarimètre Rudolph, d'un polarimètre électronique Roussel-Jouan et d'un spectrophotomètre enregistreur Cary 15.

La trypsine (Worthington) est utilisée après précipitation par NaCl M d'une fraction irréversiblement dénaturée. Les solutions sont ensuite amenées, par dialyse, en milieu HCl N/100, NaCl 0,1 M. Les concentrations varient entre 1 et 10 mg/ml.

1. *Effet du pH.* — Les spectres de différence de la figure 1 ont été obtenus à 20°C, à plusieurs pH, en prenant comme référence une solution de trypsine à la même concentration et à pH 2,1. Les différences sont faibles : ΔDO maximum représente 2/100 de la densité optique de la trypsine pour λ 280 mμ.

Nous observons un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde *lorsque le pH passe de* 2 *à* 5,5 : cet effet suggère

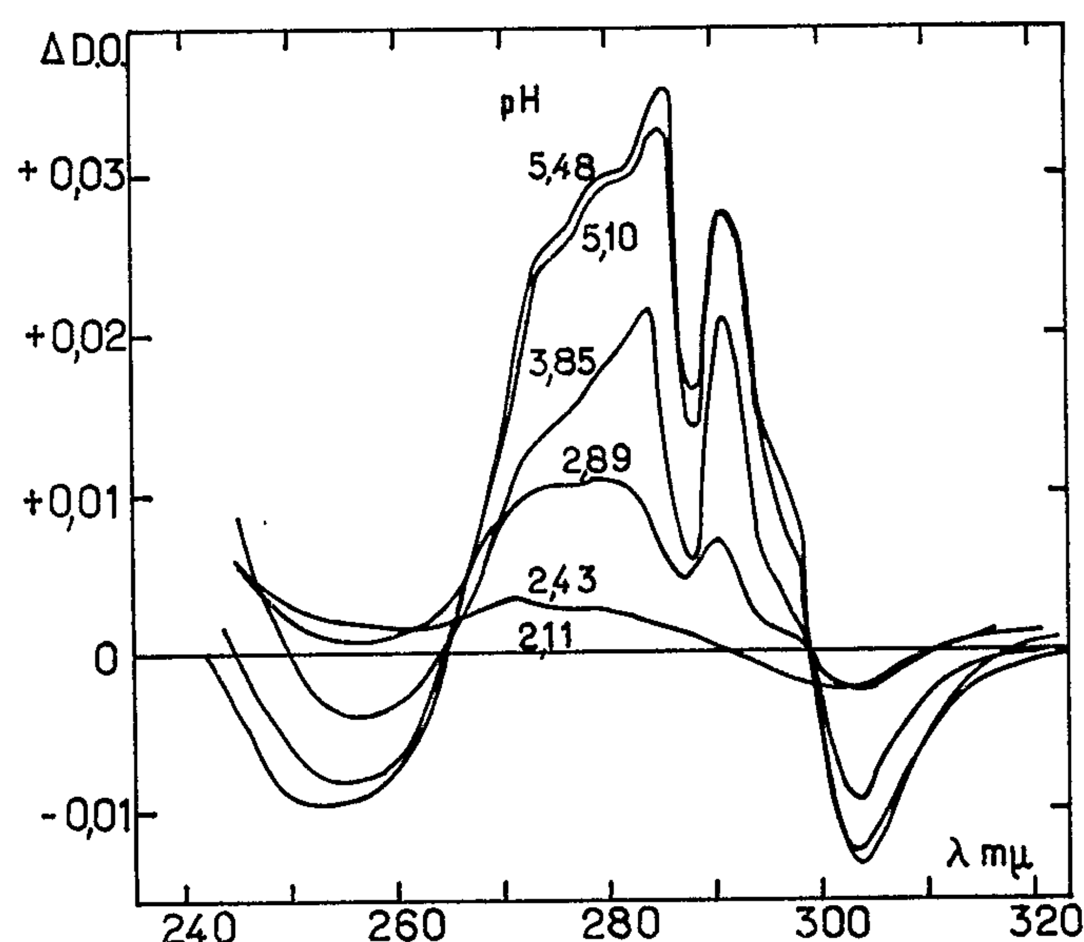


Fig. 1. — Spectres de différence d'absorption de solutions de trypsine à plusieurs pH (c = 1,15 mg/ml; DO_{280} = 1,85).

que la protéine a subi une transformation, au cours de laquelle les chromophores (tryptophane et tyrosine) sont passés d'un milieu polaire, le solvant,

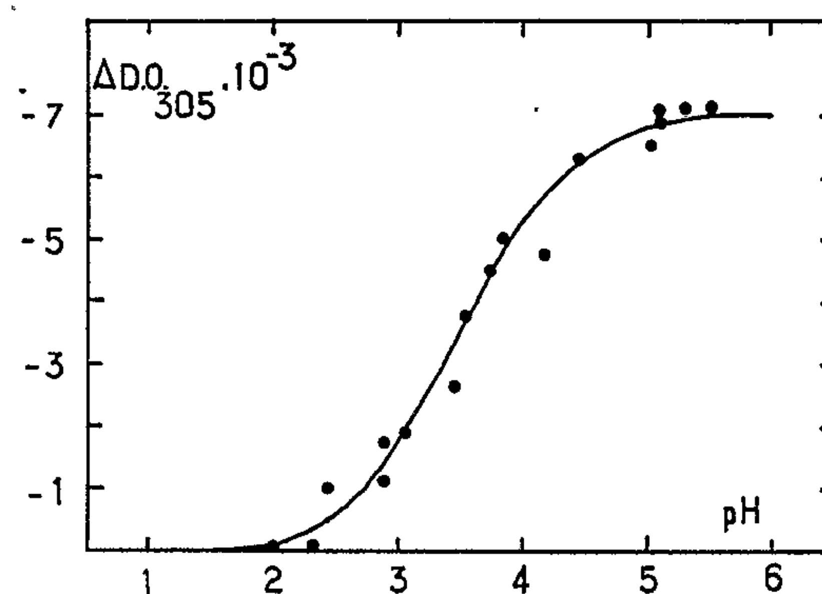


Fig. 2. — Variation de ΔDO_{305} en fonction du pH.
Les points sont expérimentaux; la courbe est théorique (c = 0,62 mg/ml; DO_{280} = 1).

à un milieu moins polaire constitué par l'intérieur de la molécule. La structure de la protéine transformée serait plus compacte, ce qui est en accord

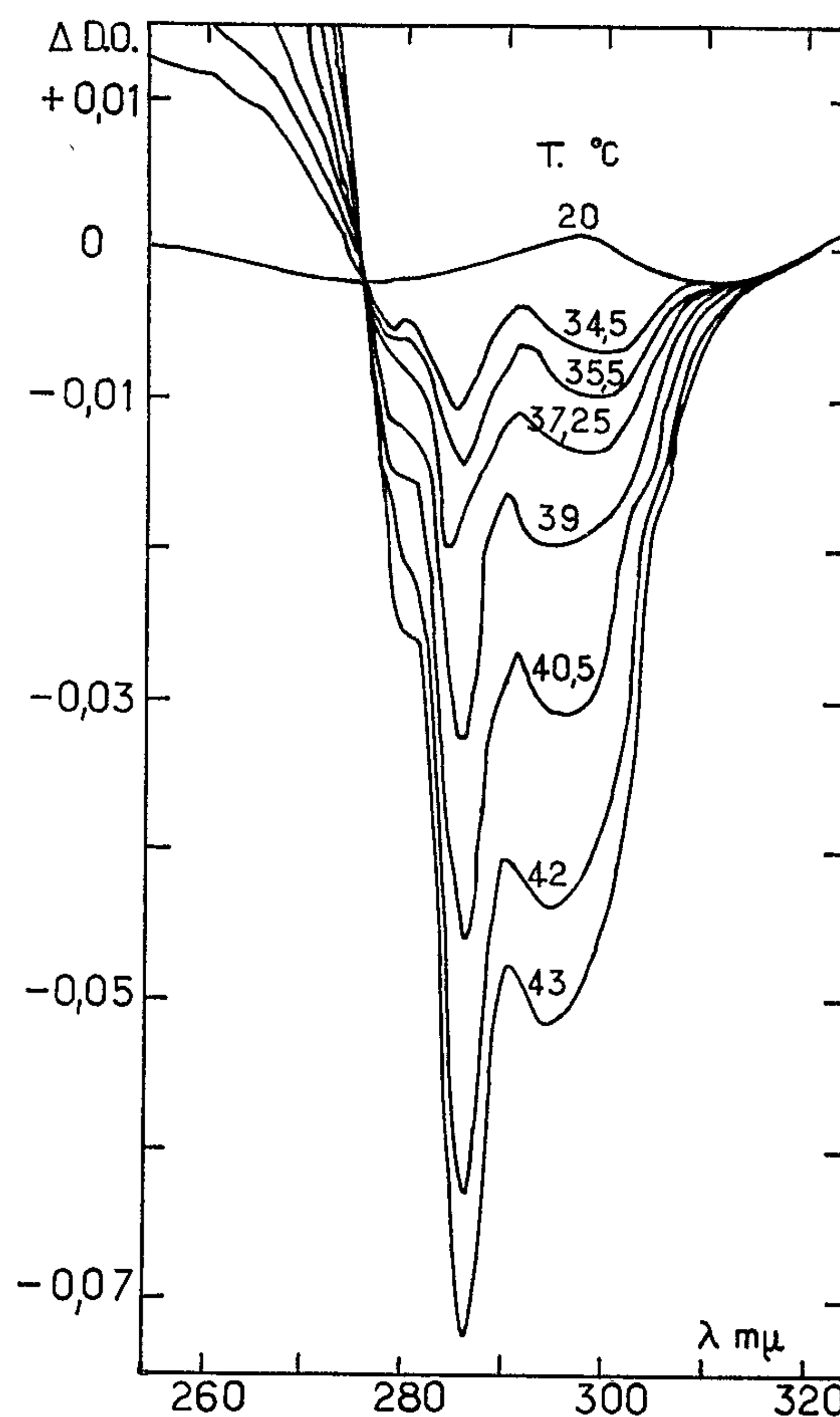
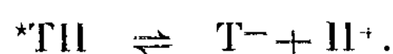


Fig. 3. — Spectres de différence d'absorption
de solutions de trypsine à plusieurs températures (c = 1,15 mg/ml; DO_{280} = 1,85).

avec les résultats que nous avons obtenus précédemment par dispersion rotatoire [1].

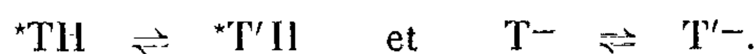
Les différences de densité optique pour les trois pics principaux du spectre (284, 291 et 305 mμ) varient de la même façon en fonction du pH. La courbe de la figure 2 indique cette variation pour λ 305 mμ : c'est une sigmoïde; sa représentation semi-logarithmique donne une droite de pente 1, dont le pH correspondant à la demi-transformation est 3,5 ± 0,1.

La transformation de la protéine semble donc liée à l'ionisation d'un carboxyle de pK apparent 3,5 :



$$^{*}TH \rightleftharpoons T^{-} + H^{+}.$$

2. *Effet de la température à différents pH.* — Par élévation progressive de la température d'une solution de trypsine en milieu acide, on observe d'une part une augmentation de la lévorotation et d'autre part un effet hypsochrome. Ces deux phénomènes sont tout à fait parallèles; ils sont significatifs du déploiement de la protéine : le déroulement de la molécule, dû en particulier à la rupture des liaisons hydrogène, s'accompagne du démasquage des chromophores qui viennent au contact du solvant extérieur [2]. Il y a transformation des formes *TH et T^{-} en formes thermodynamiquement stables aux hautes températures, *T'H et T'^{-} :



$$^{*}TH \rightleftharpoons {}^{*}T'H \quad \text{et} \quad T^{-} \rightleftharpoons T'^{-}.$$

L'effet est totalement *réversible*. Anson et Mirsky [4] avaient déjà montré le caractère thermostable de la trypsine.

La figure 3 montre les spectres de différence obtenus à pH 2,1, à plusieurs températures, en prenant comme référence une solution de trypsine à la même concentration et à 20°C. Nous observons un point isobestique à 275 mμ, ce qui indique, qu'à ce pH, il n'y a dans le milieu que deux formes de trypsine, *TH et *T'H.

Sur la figure 4, nous avons représenté les variations de $[\alpha]_{436}$ et de ΔDO_{292} en fonction de la température et à différents pH. Les constantes thermodynamiques relatives à ces équilibres ont été calculées d'après la loi de Van't Hoff.

pH.	ΔH (cal/mole).	T_t demi-transformation.	ΔS_{T_t} (cal/mole/degré).	$\Delta G_T = 42°,5$ (*). (cal/mole).
1,19	56 500	36,5	182	−1 000
1,43	65 000	37,75	208	− 700
1,63	66 500	38,5	213	− 700
1,80	64 000	40,75	204	− 500
2,10	70 000	42,5	222	0
2,30	80 000	44,75	252	+ 500
2,42	84 000	47,5	261	+1 500
2,70	87 500	51,5	270	+2 000
3,00	96 000	54,75	292	+4 000
3,38	109 000	58,5	328	+5 200

(*) Température de demi-transformation à pH 2,1.

Ces valeurs permettent de calculer, à chaque pH, les proportions initiales des formes *TH et T⁻.

Nous voyons d'autre part que la transition thermique est d'autant plus facile qu'on est en milieu acide, c'est-à-dire lorsque l'équilibre est déplacé vers *TH.

Les résultats obtenus permettent de conclure que :

1° à 20°C, un carboxyle de la trypsine possède un pK de 3,5. D'après Scheraga ([5]), on peut penser que cette valeur anormalement basse est due à l'existence d'une liaison hydrogène — liaison qui stabiliserait la

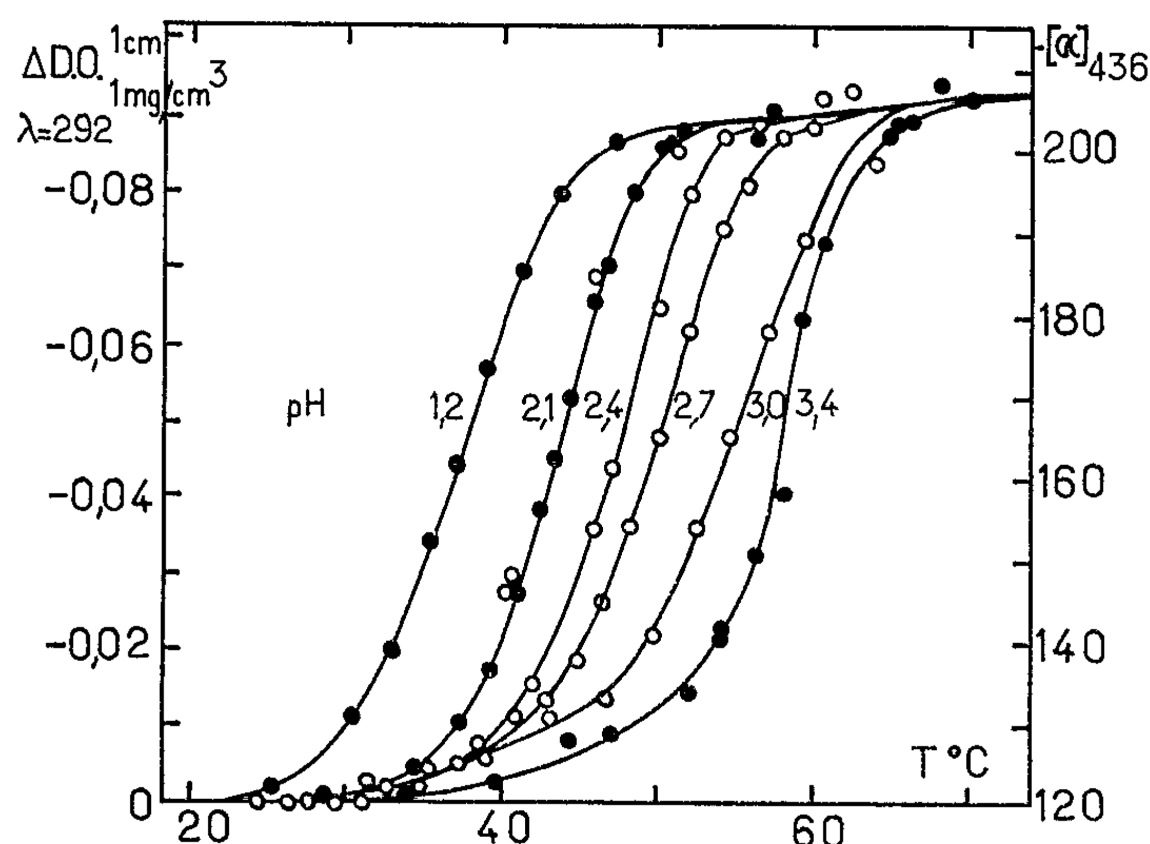


Fig. 4. Courbe — ● — Variation de ΔDO_{292} (c = 1 mg/cm³)
Courbe — ○ — Variation de $[\alpha]_{436}$ (c = 2 à 10 mg/cm³)
en fonction de la température, aux pH indiqués.

structure compacte de la protéine — entre ce carboxyle et une tyrosine. Inada et coll. ([6]) ont en effet montré que quatre des dix tyrosines de la trypsine avaient un pK anormalement élevé. D'autre part, par étude de l'autolyse, Lazdunski ([7]) montre qu'il pourrait exister dans la trypsine active une liaison hydrogène entre un carboxyle et deux tyrosines;

2° la variation des valeurs des constantes thermodynamiques, correspondant aux transitions thermiques, en fonction du pH, est un argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle la forme T est stabilisée par l'ionisation du carboxyle anormal.

([1]) A. D'Albis, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2341.
([2]) Smillie ([3]) obtient un spectre identique après autolyse de la trypsine.
([3]) L. B. Smillie, *Biochem. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 548.
([4]) M. L. Anson et A. E. Mirsky, *J. Gen. Physiol.*, 17, 1933, p. 393.
([5]) H. A. Scheraga, in *Protein Structure*, Academic Press, New York, 1961.
([6]) Y. Inada, M. Kamata, A. Matsushima et K. Shibata, *Biochem. Biophys. Acta*, 81, 1964, p. 323.
([7]) M. Lazdunski, *Thèse de Doctorat*, 1964.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence et localisation dans le foie de Pigeon du système enzymatique catalysant la synthèse de la coenzyme A, à partir de l'acide pantothénique.* Note de M. **Le Van Hung**, présentée par M. Maurice Fontaine.

En utilisant une méthode originale d'obtention de l'enzyme et un dosage très précis de la coenzyme A formée, on met en évidence dans le cytoplasme dispersé du foie du Pigeon, le système enzymatique qui catalyse la synthèse de la coenzyme A à partir de l'acide pantothénique. Le premier stade de la réaction serait la formation d'un phosphopantothénate.

Chauveau et coll. avaient dès 1953 [(1), (2)] mis en évidence la synthèse de la coenzyme A (CoA) par les homogénéisats de foie et rein du Rat, fait confirmé depuis. Novelli et coll. [(3), (4), (5)] dans leurs recherches sur la synthèse de la CoA *in vitro* concluent par contre que le foie du Pigeon, qui peut dégrader cette coenzyme en libérant l'acide pantothénique, est incapable de catalyser la réaction inverse et ne peut transformer cet acide pantothénique en dérivés directement utilisables pour la synthèse de la CoA (pantothéine, pantothénylcystéine, etc.). Plus récemment, Brown (6) montre que le *Proteus Morganii* possède le système enzymatique responsable de l'activation de l'acide pantothénique, il le dénomme « pantothénokinase ».

Nous avons pu, en utilisant un mode de préparation de l'enzyme différent de celui employé par Novelli et coll., mettre en évidence *in vitro* l'existence dans le foie de Pigeon du système catalysant la synthèse de la CoA à partir de l'acide pantothénique. Le dosage de la CoA formée est fait par la technique précise décrite par nous antérieurement (7).

Protocole expérimental. — 1° *Préparation du système enzymatique.* — Le pigeon est décapité, le foie rapidement prélevé et homogénéisé avec 3 volumes de tampon phosphate, pH 7,4, dans un appareil de Potter-Elvehjem. L'homogénat est centrifugé selon Chauveau et coll. pour obtenir les diverses structures et le cytoplasme disperse. Les structures — noyaux, mitochondries et microsomes — sont collectées séparément et remises en suspension dans le tampon phosphate (pH 7,4). Leur activité peut être immédiatement examinée. En ce qui concerne le surnageant, cytoplasme dispersé, il est utile de le laisser vieillir durant un minimum de 7 jours à 1°C afin de détruire toute la CoA qu'il peut contenir : destruction dont la vitesse est supérieure à l'inactivation du système enzymatique étudié.

2° *Dosage de l'activité.* — On utilise pour chacune des structures, ou pour la phase cytoplasmique, une partie aliquote correspondant à une quantité de protéines comprise entre 4 et 10 mg; cette prise est mise à incuber à 37°C dans un tube à hémolyse en présence de 0,6 ml de tampon phosphate (pH 7,4) contenant 50 μg de pantothénate de calcium, 1000 μg

d'ATP et 200 μg de chlorhydrate de cystéine. Après 2 h, on arrête la réaction en portant 15 mn au bain-marie bouillant. On centrifuge et l'on dose la CoA formée, sur une partie aliquote du surnageant, par la technique précise publiée par nous antérieurement ([7]). Dans tous les cas, un dosage témoin est pratiqué avant incubation pour s'assurer qu'il n'y a pas de CoA présente au temps zéro.

3° *Résultats.* — Les nombres donnés représentent les moyennes de plusieurs expériences. L'examen du tableau I montre que le système qui catalyse la synthèse de la CoA n'est présent que dans la phase cytoplasmique des cellules du foie de Pigeon.

TABLEAU I.

CoA formée selon la fraction cellulaire utilisée (substrat 50 μg de pantothénate de calcium).

Noyaux	0
Mitochondries	0
Microsomes	0
Phase cytoplasmique	3

Les résultats du tableau II montrent que la présence d'ATP est indispensable à la synthèse de la CoA par cette phase cytoplasmique.

TABLEAU II.

Synthèse de la CoA par le cytoplasme dispersé des cellules du foie de Pigeon, selon la constitution du milieu de réaction (tampon pH 7,4).

	CoA formée (μg).	
Milieu de réaction.	Pantothénate de calcium = 50 μg.	Pantothénate de calcium = 0.
Complet (ATP + cystéine)	3	0,5
Sans cystéine	2,5	0,5
Sans ATP	0	0

On voit qu'en l'absence d'ATP, il n'y a aucune synthèse de CoA, par contre l'activation du système enzymatique par la cystéine apparaît ici comme peu importante (+ 20 %); peut-être la teneur du cytoplasme en cette substance est-elle proche de l'optimum. Quant à la faible quantité de CoA formée en l'absence d'une adjonction de substrat, elle s'explique par la libération, au cours du « vieillissement » du cytoplasme, d'acide pantothénique lors de la destruction de la CoA présente dans cette phase cellulaire; cette destruction étant le but même du vieillissement.

DISCUSSION. — 1° Contrairement aux conclusions de Novelli et coll., nos expériences mettent en évidence, dans le foie du Pigeon, *in vitro* le système enzymatique total, catalysant la synthèse de la CoA à partir de l'acide pantothénique. Nous pensons que l'utilisation par nos prédécesseurs d'un précipité acétonique — obtenu à partir du foie total — au lieu d'homogénat, explique leurs résultats négatifs. Nous avons en effet

signalé la dénaturation par l'acétone de certaines protéines-enzymes, dont l'arylaminase [7], il est vraisemblable que l'activité de la pantothénokinase se trouve détruite. A l'appui de cette assertion, rappelons que ces auteurs utilisant l'homogénat de foie de Rat avaient, comme nous-mêmes [2] ou comme plus tard Brown [6] dans le cas du *Proteus Morganii*, mis sans difficulté en évidence la présence de la pantothénokinase.

2° Au sujet du mécanisme, très discuté, de la synthèse de la CoA à partir de l'acide pantothénique, nos expériences mettant en évidence la présence indispensable de l'ATP, constituent un argument expérimental solide en faveur de l'hypothèse [(6), (8)] que le phosphopantothénate en serait le premier stade. Ce serait la forme active du substrat obtenue en présence d'ATP; nous étudions présentement les conditions de cette phosphorylation.

Par contre, nous pensons que l'autre voie de synthèse, invoquée par Novelli et coll. [(3), (4), (5)] dans laquelle le premier stade serait la pantothénylcystéine n'interviendrait que secondairement.

Conclusion. — Le système enzymatique qui catalyse la synthèse de la CoA à partir de l'acide pantothénique existe dans le foie du Pigeon, il est localisé dans la phase cytoplasmique des cellules. La phosphorylation du substrat en présence de l'ATP serait le premier stade de la synthèse.

(1) J. Chauveau et G. Clément, *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 277.
(2) J. Chauveau et Le Van Hung, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 325.
(3) D. G. Novelli, *Fed. Proc.*, 12, 1953, p. 675.
(4) D. G. Novelli, F. J. Schmetz Jr. et N. O. Kaplan, *J. B. C.*, 206, 1954, p. 533.
(5) M. B. Hoagland et D. G. Novelli, *J. B. C.*, 207, 1954, p. 767.
(6) G. M. Brown, *J. B. C.*, 234, 1959, p. 370.
(7) Le Van Hung, *Arch. Sc. Physiol.*, 18, 1964, p. 59.
(8) D. Cavallini, B. Mondovi, C. de Marco et G. Ferro-Luzzi, *Enzymologia*, 20, 1959, p. 359.

(Laboratoire de Physiologie de la Nutrition de la Faculté des Sciences, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Interaction du bromhydrate d'éthidium (BET) avec les acides nucléiques (A. N.). Étude spectrofluorimétrique.* Note (*) de MM. **Jean-Bernard Le Pecq, Pierre Yot** et **Claude Paoletti**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le présent travail démontre la fixation du bromhydrate d'éthidium sur les acides nucléiques (DNA et RNA). Cette interaction qui se traduit par une considérable augmentation de fluorescence du colorant (100 fois plus dans certaines conditions avec le RNA) permet de proposer une nouvelle méthode de dosage spectrofluorimétrique des acides nucléiques sous leur forme native.

La présente Note décrit l'interaction d'un colorant trypanocide, le bromhydrate d'éthidium (BET) ([1]) avec les acides nucléiques (DNA et RNA) et plus particulièrement les modifications de la fluorescence du colorant accompagnant cette interaction.

Les mesures spectrofluorimétriques sont faites avec le spectrofluorimètre Aminco-Bowman ou le spectrophotomètre Zeiss muni de son dispositif de fluorescence, les déterminations d'ultracentrifugation analytique à l'aide d'une ultracentrifugeuse Spinco à 44 770 t/mn à 20°C, les déterminations viscosimétriques à l'aide d'un appareil du type Couette modifié par Lecomte du Nouy ([2]) à une faible vitesse de cisaillement $15\ s^{-1}$. Le DNA préparé au laboratoire par la méthode de Signer et Schwander ([3]) à partir de thymus de veau a une constante de sédimentation de 20 S et E (P) = 6 800. Le RNA préparé par la méthode de Hiatt ([4]) à partir de foie de rat contient trois fractions dont les constantes de sédimentation mesurées par ultracentrifugation analytique sont respectivement 27 S, 17 S, 4 S.

La fixation du BET sur le DNA et le RNA est démontrée par les méthodes suivantes.

Spectrophotométrie. — Lorsque le DNA ou le RNA est ajouté à une solution de BET, le spectre d'absorption du BET est déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde. Les spectres obtenus à une concentration variée en A. N., pour une même concentration de BET, passent tous par un même point isobestique, ce qui suggère que le BET existe sous deux états colorés distincts, l'un correspondant au BET libre, l'autre au BET lié.

Ultracentrifugation analytique. — Lorsque le DNA est centrifugé en présence de BET, une fraction importante du BET sédimente à la même vitesse que le DNA. Dans le cas du RNA, le BET se partage sur les trois fractions 27 S, 17 S, 4 S.

Viscosimétrie. — Le BET accroît considérablement la viscosité des solutions de DNA.

Technique enzymatique. — L'action de la DNase I pancréatique et de la DNase II de rate de bœuf sur le DNA est inhibée par le BET de même

que celle de la polymérase ([5]). L'étude cinétique d'après Reiner ([6]) montre que cette inhibition n'est pas due à une altération des propriétés de l'enzyme, mais, au contraire, résulte de la complexation du DNA par le BET.

Spectrofluorimétrie. — Le taux de polarisation de la lumière fluorescente (p) émise par le BET libre est nul. Il passe à une valeur $p = 0{,}17$ ($\lambda_{ex} = 546$ mμ) lorsque le BET est en solution avec le DNA.

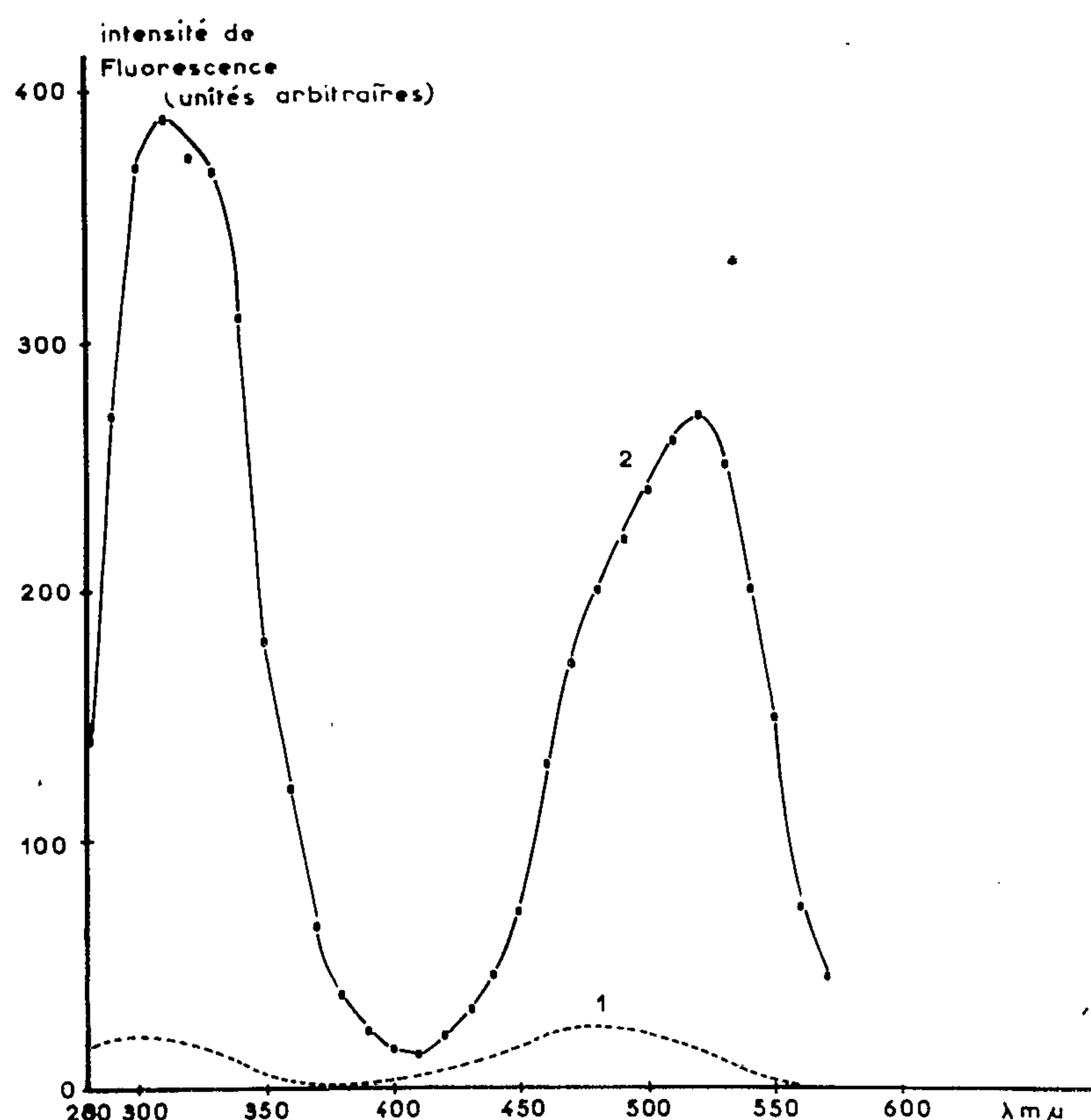


Fig. 1. — Spectre d'excitation de fluorescence du bromhydrate d'éthidium (7,5 μg/ml) seul (1) et en présence de 150 μg/ml de DNA (2) en tampon Tris HCl, 0,1 M, pH 7,5.

Lorsque le BET est mis en présence de DNA ou de RNA, on observe une augmentation très importante de la fluorescence du BET. Le spectre d'excitation non corrigé du BET libre et du BET en présence d'un excès de DNA (BET fixé) est représenté sur la figure 1. Le rapport r entre l'intensité émise par le BET fixé et le BET libre varie avec la longueur d'onde d'excitation λ_{ex}. Ce rapport est minimal ($r \simeq 3$) pour λ_{ex} voisin de 420 mμ et maximal pour les longueurs d'onde $\lambda_{ex} = 550$ mμ ($r = 57$ pour le DNA, $r = 63$ pour le RNA) et $\lambda_{ex} = 360$ mμ ($r = 80$ pour le DNA et $r = 100$ pour le RNA). Le maximum du spectre d'émission reste inchangé ($\lambda_{em} = 590$ mμ).

L'étude par spectrofluorimétrie de l'interaction du BET avec les A. N. est donc possible. En présence de NaCl molaire, à pH 7,5, la fixation du BET sur les A. N. est reversible. En utilisant la méthode de Scatchard [7], on calcule qu'il se fixe au maximum une molécule de BET pour cinq nucléotides dans le cas du DNA et une pour 10 dans le cas du RNA à 20°C, et que les constantes de dissociation rapportées à la concentration molaire en nucléotides sont à 20°C respectivement :

$$K_{DNA} = 1,2.10^{-5}, \qquad K_{RNA} = 0,7.10^{-5}.$$

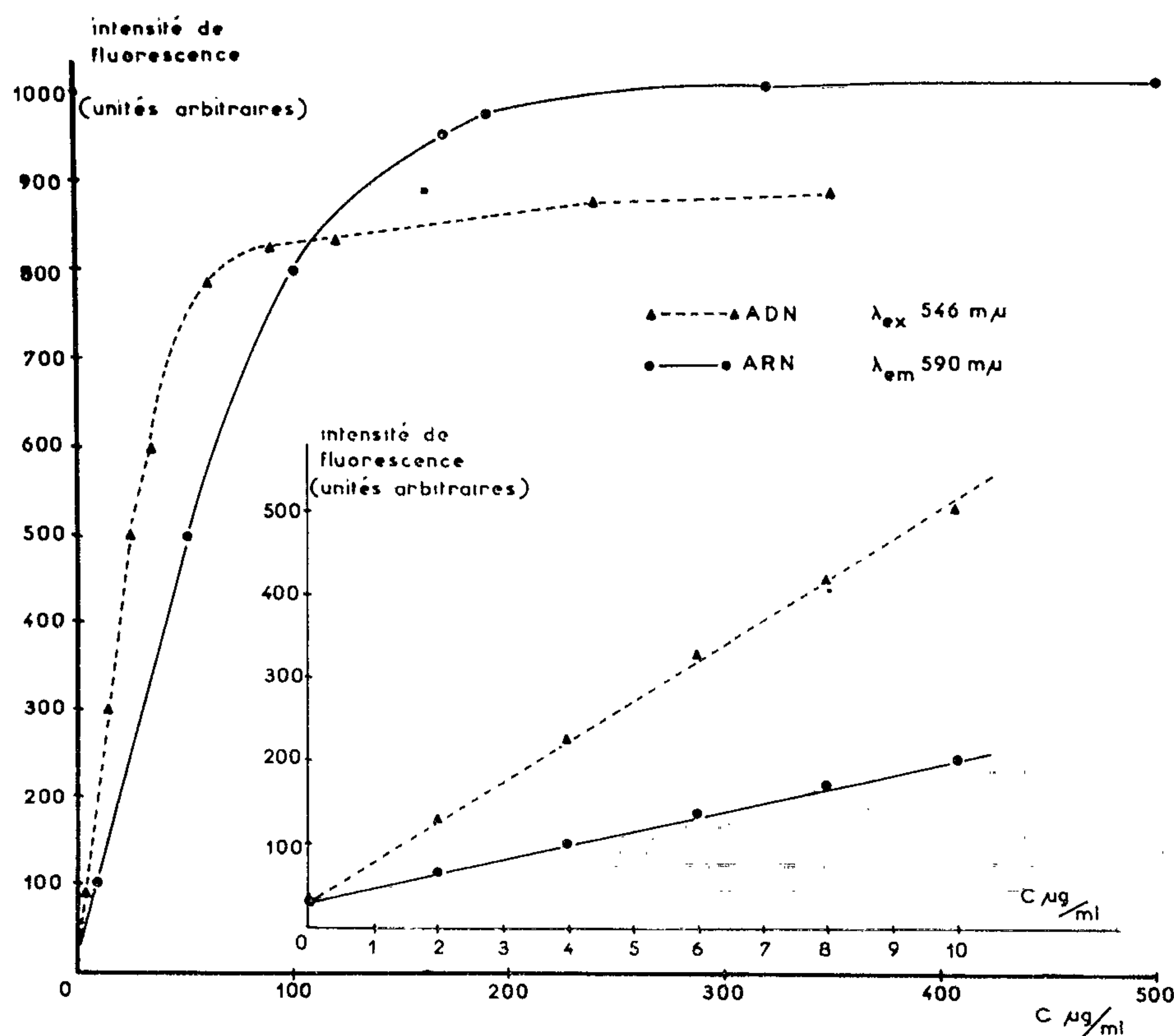


Fig. 2. — Variation de la fluorescence (unités arbitraires) du bromhydrate d'éthidium (7,5 μg/ml en milieu Tris HCl, 0,1 M, pH 7,5) en fonction de la concentration en DNA et RNA.

Les liaisons de type électrostatique ne peuvent probablement pas rendre compte de tous les résultats. L'interaction est indépendante du pH dans la zone de stabilité des A. N.; l'affinité du BET pour les A. N. diminue avec la force ionique jusqu'à une concentration de 0,2 M pour les cations bivalents puis ensuite en devient indépendante. Un résultat identique est obtenu avec les cations monovalents, mais il est nécessaire d'atteindre une concentration plus élevée en sel (> M).

D'autre part, la fixation du BET dépend de la structure secondaire des A. N.; alors qu'on observe aucune diminution de l'affinité du BET

pour les molécules de DNA dégradées par les ultrasons ($s \simeq 10$ S), cette affinité diminue considérablement après dénaturation thermique et devient pratiquement négligeable après hydrolyse par les nucléases spécifiques; enfin, le T_M du DNA en présence de BET augmente notablement; ce fait laisse supposer que le BET s'intercale entre les chaînes du DNA comme le font les acridines [8].

Par ailleurs, la fluorescence augmente linéairement pour une concentration donnée en BET avec les faibles concentrations en A. N. (*fig.* 2); on peut donc établir un nouveau procédé de dosage spectrofluorimétrique spécifique des A. N. sous leur forme native et l'étendre aux dosages des nucléases (publications ultérieures).

(*) Séance du 31 août 1964.

(1) Nous a été fourni par le Docteur L. Vickinson de la Boots Pure Drug C°, Nottingham G. B.
(2) M. Loiseleur, in *Techniques de Laboratoires*, Masson, Paris, 1954, p. 99.
(3) Signer et H. Schwander, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 853.
(4) H. H. Hiatt, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 217.
(5) M. J. Waring, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 358.
(6) J. B. Le Pecq, J. Y. Le Talaer, B. Festy et R. Truhaut, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3918.
(7) G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 51, 1949, p. 660.
(8) L. S. Lerman, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 18.

(*Unité d'Ultracentrifugation et Unité de Biochimie et Enzymologie, Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

MICROBIOLOGIE. — *Un caractère génétique d'*Escherichia coli K 12, *indépendance à l'égard de la thréonine, non lié au chromosome bactérien et sensible à l'acridine orange.* Note de MM. **Tsuneo Kada** et **Herbert Marcovich**, transmise par M. Antoine Lacassagne.

Une souche d'*E. coli* K 12, exigeante en thréonine, a été isolée à partir d'*E. coli* K 12 HfrH exposé aux rayons ultraviolets. Cette souche donne naissance, spontanément ou après rayons X ou ultraviolets, à des cellules prototrophes (thr^+), chez la plupart desquelles le caractère thréonine n'est lié ni au chromosome ni au facteur sexuel F. Le caractère thr^+ de ces souches est perdu avec une grande fréquence spontanément et plus encore par l'action de l'acridine orange.

Dans un travail antérieur [1], il a été montré que des souches d'*E. coli* K 12 Hfr H, exigeantes en thréonine, mutaient vers la prototrophie, spontanément ou après irradiation X ou ultraviolette, et que le déterminant génétique du caractère thr^+ ainsi acquis était localisable à sa place normale sur le chromosome bactérien [2].

Ces souches avaient été isolées à partir d'une culture d'*E. coli* Hfr, prototrophe, irradiée aux rayons ultraviolets. Parmi les autres clones exigeants en thréonine (thr_7^-) isolés en même temps, certains se comportent de façon aberrante. La majorité des mutants thr^+ auxquels ils donnent naissance, sont incapables de transmettre par conjugaison le caractère thr^+.

La question posée était de savoir si le déterminant génétique thr^+ de ces souches se trouve transposé loin de son site normal.

Pour répondre à cette question, une souche F^+ a été isolée d'*E. coli* Hfr H thr_7^-. A partir d'elle, on a préparé des souches d'*E. coli* F^+ thr_7^- et des souches *E. coli* Hfr thr^+ ayant des origines et des sens différents de transfert des marqueurs génétiques.

TABLEAU I

	Phénotypes recombinants.				
	thr^+ Sr.	leu^+ Sr.	try^+ Sr.	his^+ Sr.	arg^+ Sr.
Fréquence des recombinants :					
$E_7 \times F^- 706$	$<1.10^{-7}$	$1,7.10^{-5}$	$2.6.10^{-4}$	$1,1.10^{-5}$	$4,6.10^{-6}$
$E_{23} \times F^- 706$	$1,0.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$	$4,6.10^{-6}$	$8,0.10^{-6}$	$5,3.10^{-6}$

Des bactéries F^+ K 101, souche E_7 et E_{23}, (thr^+ T6s Ss) et F^- 70 (thr^- 7 leu^- try^- his^- arg T 6r, Sr) sont cultivées en bouillon jusqu'à une densité de 3.10 cellules/ml. On mélange des volumes égaux de suspensions mâle et femelle et l'on incube à 37°C, pendant 120 mn en aérant, puis on étale sur des milieux sélectifs contenant 100 µg/ml de streptomycine. Les colonies recombinantes sont dénombrées après incubation des boîtes de Petri pendant 7 jours à 37°C. Dans ces conditions, les F^+ produisent environ 5.10^{-6} thr^+ spontanés. Les résultats sont comparables si au lieu de streptomycine on utilise le phage T 6 pour contre-sélectionner les F^+.

thr, thréonine; leu, leucine; try, tryptophane; his, histidine; arg, arginine; Sr, résistance à la streptomycine T6S, sensibilité au phage T 6.

Dans le tableau I se trouvent les résultats du croisement de deux souches F^+ thr^+ avec une souche F^- thr^-, l'une des deux souches mâles, E_7, ne transmettant pas le caractère thr^+.

Ce tableau montre clairement que le déterminant thr_7^+ n'est pas lié au facteur F dont on sait qu'il est transmis à haute fréquence de la cellule F^+ à la cellule F^-.

Que le déterminant génétique ne soit pas localisable sur le chromosome bactérien apparaît clairement dans le tableau II.

TABLEAU II.

Caractère sélectionné F^-.		Hfr : thr^+.	leu^+.	gal^+.	try^+.	his^+.	arg^+.	xyl^+.
(+ Sr).....	A	$< 10^{-7}$	$6{,}0.10^{-2}$	$1{,}2.10^{-2}$	$6{,}0.10^{-3}$	$6{,}5.10^{-4}$	$1{,}9.10^{-5}$	$1{,}4.10^{-5}$
	B	$< 10^{-7}$	$8{,}0.10^{-5}$	$1{,}5.10^{-4}$	$1{,}7{,}10^{-3}$	$1{,}6.10^{-2}$	$4{,}9.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-5}$
T 6r........	C	$< 10^{-7}$	$1{,}4.10^{-3}$	$3{,}8.10^{-3}$	$8{,}5.10^{-3}$	$2{,}0.10^{-2}$	$4{,}8.10^{-2}$	$3{,}0.10^{-5}$
	D	$< 10^{-7}$	$4{,}0.10^{-3}$	$3{,}0.10^{-3}$	$1{,}4.10^{-3}$	$9{,}0.10^{-5}$	$5{,}5.10^{-2}$	$1{,}6.10^{-2}$

Les cultures sont cultivées et croisées dans les mêmes conditions que dans le tableau I. Pour la sélection par T 6, on ajoute 10 phages/ml, 10 mn avant d'étaler sur les boîtes. Ordre d'injection (A : leu-gal-try; B : his-try-gal; C : arg-his-try; D : arg-xyl-leu T6r, résistance au phage T6.).

En effet, dans aucun de ces croisements, qui intéressent dans leur ensemble toute la carte génétique, le caractère thr^+ n'apparaît avec une fréquence décelable.

Ces résultats conduisent à penser que le déterminant génétique des souches thr_7^+ pourrait être une structure non liée au chromosome. Les résultats portés au tableau III sont en faveur de cette hypothèse :

TABLEAU III.

Pourcentage des cellules thr^- *dans quelques clones de cellules* thr_7^+.
Effet de l'acridine orange (A. O.).

	Souches.								
	E 1.	E 2.	E 5.	E 8.	E 15.	E 17.	E 21.	E 23.	E 29.
% de thr^- spontané.....	16	94	< 0,1	18	26	50	15	< 0,1	17
+ A. O.................	51	97	< 0,1	87	87	100	55	< 0,1	53
Transmissibilité thr^+....	—	—	+	—	—	—	—	+	—

Une culture de la souche K 101 (F^+ thr_7^-) reçoit 600 erg/mm² d'ultraviolets. Les mutants thr^+ sont prélevés et reisolés à deux reprises. Le pourcentage de clones thr^- est évalué en examinant 200 colonies issues de milieu complet, en milieu sans thréonine. L'acridine orange est additionnée à raison de 20 μg/ml au milieu de culture et incubée pendant 16 h.

On voit qu'aucun des clones instables et sensibles à l'acridine orange ne transmet thr^+ alors que les deux clones stables le font. L'acridine orange transforme également un certain nombre de cellules F^+ en F^- [3]. La perte du facteur F est dans nos expériences indépendante de celle du caractère thr^+.

Les propriétés qui viennent d'être décrites sont en faveur de l'existence chez les souches thr^+ d'un déterminant génétique de la synthèse de la thréonine, non lié au chromosome, non lié au facteur sexuel F, sans qu'on sache encore s'il s'agit d'un déterminant génétique spécifique comme dans le cas de l'histidine chez Salmonella (4) ou d'un suppresseur.

L'existence de quelques mutants prototrophes normaux issus des souches thr_7^-, donnent à penser que la mutation affecte le locus thr^- normal, ou que le déterminant non lié du caractère thr a pu s'intégrer (5).

(1) T. Kada et H. Marcovich, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 989-1006.
(2) F. Jacob et E. L. Wollman, *Sexuality and the Genetics of Bacteria*, Academic Press, 1961.
(3) Y. Hirota, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 46, 1960, p. 57.
(4) B. N. Ames, P. E. Hartman et F. Jacob, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 23.
(5) Ce travail a bénéficié de subventions de l'A. E. C. U. S. A. Contrat n° (30-1) 2803 et d'Euratom, contrat 005-61-1B 10F.

(Service de Radiobiologie et de Cancérologie de l'Institut Pasteur, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Augmentation de la production de métastases par les cellules de Hamster* BHK_{21} C_{13}, *après infection* in vitro *par le virus de la myéloblastose aviaire.* Note (*) de Mme **Fanny Lacour**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'action oncogène des virus ou des extraits acellulaires sur des cultures de cellules est habituellement jugée sur leur pouvoir de « transformer » ces cellules. Certains caractères morphologiques, la capacité de produire des foyers de proliférations cellulaires *in vitro* et la production de tumeurs *in vivo*, sont des critères témoignant en faveur de cette transformation.

Toutefois, le caractère de transplantabilité des cellules *in vivo* s'est avéré difficilement interprétable, car des souches de cellules normales propagées pendant un certain nombre de générations *in vitro* peuvent proliférer et donner naissance à des tumeurs lorsqu'elles sont injectées à l'animal. Cependant, la croissance tumurale reste localisée dans la grande majorité des cas, et les métastases à distance sont un événement rare. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de rapporter les résultats d'expériences où nous avons pu constater une augmentation importante des métastases de cellules cultivées *in vitro* en présence de plasma contenant du virus oncogène.

Dans notre expérimentation, nous avons utilisé une souche clonale de cellules provenant de rein normal de Hamster, cellules capables de provoquer des tumeurs chez l'animal lorsqu'elles sont injectées en nombre suffisant [(1), (2)]. Nous les avons infectées avec un virus oncogène connu, le virus de la myéloblastose aviaire.

Souche cellulaire. — Des cellules BHK_{21} C_{13} 404, 32e génération ont été mises à notre disposition par le Professeur Stoker. Au moment de l'expérimentation, ces cellules étaient à leur 70e et 300e génération dans notre laboratoire. Elles ont été cultivées dans le milieu Eagle additionné de 10 % de serum de veau et 10 % de TPB Difco.

Virus. — Le virus de la myéloblastose du Poulet, souche BAI qui nous a été fournie par le Docteur Baluda, est entretenu par passage sur poussins Leghorn blancs, âgés de 24 à 48 h. L'estimation de la concentration en particules virales a été effectuée selon les données de Mommaerts et coll. (3) après avoir déterminé l'activité ATP asique du plasma par le dosage direct du phosphore libéré après hydrolyse enzymatique de l'ATP.

Inoculation du virus. — Après élimination du milieu, ces cellules ont été mises en contact durant 2 h à 37° avec 2 ml d'inoculum d'une dilution au 10e de plasma infectant. On ajoutait alors le milieu contenant 5 % de sérum de poulet, 5 % de sérum de veau et 10 % de TPB Difco.

Nous avons utilisé trois inoculums différents dont deux contenaient environ 5.10^{10} et le troisième 10^{11} particules virales par millilitre.

Des cultures témoins ont été traitées de la même façon avec du plasma ne contenant pas de virus.

RÉCOLTE DES CELLULES. — Après une incubation de 4 jours à 37° nous avons procédé à une trypsination et les cellules infectées ont été réparties en trois lots.



Fig. 1. — Tumeur de hamster obtenue par greffe de cellules BHK/C_{13} infectées avec du plasma de poulet leucémique (G × 300).

La première partie a été injectée par voie sous-cutanée à des hamsters âgés de 3 à 6 jours : chaque animal recevait un inoculum contenant 10^6 cellules en suspension dans le milieu de base.

La deuxième partie a été inoculée par voie intra-péritonéale à des poussins Leghorn blancs de 24 h après l'éclosion, chaque poussin recevant la même quantité de 10^6 cellules.

La troisième partie a été remise en culture pour observation.

Les cellules témoins ont été réparties en deux lots seulement. L'un a été injecté par voie sous-cutanée à des hamsters nouveau-nés de même portée que ceux ayant reçu les cultures infectées par le virus de la myélo-

blastose et à la même dose de 10^6 cellules par animal. La deuxième partie a été remise en culture.

Résultats. — *Inoculation des cellules aux hamsters nouveau-nés :* — Au total, 60 hamsters ont survécu, 33 dans le premier lot inoculés par les cellules infectées par le virus et 27 dans le lot témoin ayant reçu les cellules mises en contact avec le plasma de poulet normal.



Fig. 2. — Métastase ganglionnaire du même animal (G × 450).

Ils ont été observés jusqu'à leur mort et tous ont présenté une tumeur au lieu d'inoculation. Cette constatation n'a rien de surprenant après l'injection de 10^6 cellules et nous avons observé une métastase parmi les 27 hamsters témoins, ce qui corrobore les faits déjà notés par Defendi ([4]). Mais, par contre, le nombre de ces métastases a été beaucoup plus élevé parmi les animaux ayant reçu les cellules infectées par le virus puisque nous les avons observées chez 14 animaux sur 33, soit avec une fréquence de 44 %. La différence entre les deux séries est hautement significative (le seuil de signification étant 1 ‰). Ces métastases étaient tantôt ganglionnaires, ce fut le cas le plus fréquent (12), atteignant les ganglions pararénaux, médiastinaux, inguinaux et axillaires; parfois accompagnées de métastases pulmonaires (3), enfin une fois la métastase infiltrait de

façon diffuse le parenchyme hépatique. Leur volume était variable pouvant aller de la taille d'un pois à celle d'une cerise dans certains cas. Dans deux cas existaient des nodules tumoraux sur le gril costal. Toutes les métastases ont fait l'objet d'un examen histologique qui en a vérifié la nature.

Les métastases comme les tumeurs correspondaient à des sarcomes fibroblastiques, mais il faut signaler qu'une différence morphologique existait entre la série témoin et la série infectée par le virus. Ces dernières étaient beaucoup plus riches en très grosses cellules multinucléées évoquant des images d'un rhabdomyosarcome (*fig.* 1 et 2).

Par contre, les poulets inoculés avec des cellules infectées et des hamsters inoculés avec du plasma leucémique 24 h après leur naissance, ne présentent aucun signe pathologique après un délai d'observation de 4 mois.

L'observation des cultures nous a montré que seules les cellules infectées avec l'inoculum contenant 10^{11} particules virales ont présenté des modifications morphologiques nettes lors des subcultures : arrondissement, raréfaction, perte de contact, puis cytolyse presque totale et détachement des cellules.

En conclusion. — Les cellules BHK_{21} cultivées en présence de plasma de poulets atteints de leucémie myéloïde, ont eu un comportement différent de celui des cellules témoins, lorsqu'elles ont été réinjectées aux hamsters nouveau-nés. Cette différence s'est exprimée essentiellement par un nombre beaucoup plus élevé de métastases des cellules infectées. Il semble donc que le virus oncogène aviaire a contribué à augmenter considérablement le degré de malignité des cellules homologues lors de la transplantation. A ce comportement biologique particulier on peut donner plusieurs explications :

a. Il pourrait être dû à une transformation et à une sélection des cellules malignes obtenues *in vitro*;

b. Il pourrait être la conséquence d'une production continue de virus par les cellules infectées, aboutissant chez l'animal à une infection favorisant la migration et le développement des cellules métastatiques.

Mais il est évident que nous ne pouvons pas encore, au stade actuel de nos expériences, exclure l'hypothèse que l'agent responsable de cette différence de comportement biologique soit un autre virus associé.

(*) Séance du 31 août 1964.

(1) I. Macpherson et M. Stoker, *Virology*, 16, 1962, p. 147.
(2) I. Macpherson, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 592.
(3) E. B. Mommaerts, D. G. Sharps, E. A. Eckert, D. Beard et J. W. Beard, *J. Nat. Cancer Inst.*, 14, 1954, p. 1011.
(4) V. Defendi, J. Lehman et P. Kraemer, *Virology*, 19, 1963, p. 592.

(*Laboratoire d'Immunologie de l'Institut Gustave Roussy.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 SEPTEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. le **Directeur général** du **Centre National de la Recherche Scientifique** (**C. N. R. S.**), rend compte des mesures qui ont été prises par ses services, pour tenir compte du vœu émis par l'Académie le 11 mai 1964 concernant le développement de l'enseignement et des recherches de Biochimie en France.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Bureau des Longitudes : *Éphémérides nautiques pour l'an* 1965.

2° Accademia Nazionale dei Lincei. Problemi attuali di scienza e di cultura. *Atti del simposio sul Tema : I virus nelle leucemie di mammiferi* (Roma 16-17 giugno 1963).

3° Pontificia Academia Scientiarum. *Commentarii : Theodor von Karman* par Enrico Pistolesi.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **René Fabre** lit le rapport suivant sur l'Assemblée générale de l'**Union internationale de Biochimie** et le VI[e] **Congrès international** de cette discipline qui ont eu lieu à New York du 26 juillet au 1[er] août 1964 :

Le Congrès réunit 6 300 membres actifs dont environ 1800 provenaient de l'extérieur des États-Unis. Rappelons pour mémoire que le deuxième Congrès à Paris en 1952 avait groupé 483 français et 1874 étrangers.

L'Académie des Sciences avait désigné une délégation de 40 membres et suppléants pour représenter la France.

Le Doyen René Fabre et le Recteur Jean Roche, membres de l'Institut, respectivement Président et Vice-Président du Comité National de Biochimie, furent empêchés de se rendre à New-York.

Ils chargèrent le Professeur J. E. Courtois, Secrétaire du Comité National, d'être le responsable de la délégation française. Environ 210 biochimistes français participèrent au Congrès.

La Société de Chimie biologique avait loué un avion à la Compagnie Air France. Ceci permit à 140 biochimistes membres de la Fédération européenne des Sociétés de Biochimie de bénéficier d'un tarif très réduit de transport. Deux autres avions de la Fédération, partant de Londres, purent emmener avec tarif réduit environ 40 biochimistes français qui n'avaient pu s'inscrire assez rapidement pour l'avion de la Société de Chimie biologique.

A la Séance inaugurale le Professeur E. Lederer de la Faculté des Sciences de Paris, présenta l'une des quatre Conférences générales sur le sujet suivant : *Excursion dans le monde mystérieux des Mycobactéries.*

Les séances du matin furent réservées aux travaux de dix symposiums embrassant les principales branches de la Biochimie. A ces symposiums, sept des rapports et trois présidences de séances furent confiés à des représentants français.

Les séances de communications eurent lieu l'après-midi. Trois furent présidées par des français. Les biochimistes français avaient envoyé les résumés de 90 communications. Un très fort pourcentage en fut retenu pour la présentation en séance, mais tous les résumés furent publiés dans les volumes distribués aux congressistes.

En plus des représentants français, quelques belges et canadiens seulement firent leur exposé dans notre langue. D'autres participants auraient sans doute tenté de l'utiliser car le français était l'une des deux langues officielles du Congrès. Cela eût été souhaitable.

On pouvait remarquer que les biochimistes français étaient interrogés en anglais sur leurs travaux et ont participé à de fructueuses discussions dans les couloirs et nombreuses salles de réunion à la disposition des congressistes.

Il est à redouter que dans l'avenir il soit de plus en plus difficile d'intéresser un auditoire biochimique international par un exposé entièrement en français. La solution intermédiaire de la présentation d'un résumé en anglais et du développement en français permettrait peut-être d'éviter ces départs massifs qui ne sont pas encourageants pour le biochimiste francophone accédant à la tribune.

M. Morot-Sir, Conseiller culturel de l'Ambassade de France et Représentant des Universités françaises aux États-Unis, reçut les participants français le mercredi 29 dans l'Hôtel des Services culturels, V^e avenue.

Le Professeur Morot-Sir avait bien voulu consulter le Comité National de Biochimie pour lui indiquer les noms de personnalités scientifiques

à inviter. A cette brillante réception ont assisté les délégués à l'Assemblée Générale de toutes les nations adhérentes, plusieurs titulaires du Prix Nobel et de nombreux biochimistes américains.

Diverses commissions se sont réunies pendant le Congrès. L'Assemblée générale de l'Union internationale de Biochimie a élu sept nouveaux membres du Conseil de l'Union. Il convenait de remplacer les membres ayant terminé leur mandat et qui ne sont pas statutairement rééligibles. L'un des deux représentants français au Conseil, J. E. Courtois, se trouvait donc avoir terminé son mandat. Plusieurs des postes à pourvoir ont été attribués à des nations qui n'étaient pas représentées au Conseil : Israël, Tchécoslovaquie, Danemark. J. E. Courtois, qui faisait partie de la commission d'élection, a pu maintenir pour la France le poste qu'il laissait vacant. L'Assemblée générale a élu à l'unanimité le Professeur Yves Raoul, Secrétaire adjoint du Comité National de Biochimie, comme membre du Conseil de l'Union.

De plus, le Conseil a désigné comme Secrétaire général de l'Union internationale, le Professeur P. Desnuelle de la Faculté des Sciences de Marseille. C'est donc un Français qui succédera à R. Thompson, le dévoué Secrétaire de l'Union depuis sa fondation en 1955. P. Desnuelle sera ainsi le second Secrétaire général de l'Union internationale de Biochimie. Ce biochimiste de haute classe occupera certainement son poste avec distinction.

DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— MM. **Charles Maurain**, **Pierre Grassé**, **Emmanuel Fauré Frémiet** et **Étienne Wolff**, à la Cérémonie organisée le 11 octobre 1964 à Caullery, Nord, au cours de laquelle le nom de *Maurice Caullery* sera donné à une place publique.

— M. **Camille Arambourg**, à la Cérémonie organisée le 27 janvier 1965 à Dar-es-Salaam, Tanganyika, au cours de laquelle le crâne du Sinanthrope de *Olduvai Gorge* sera remis à M. le Président de la République du Tanganyika, M. Julius Nyerere.

La séance est levée à 15 h 40 mn.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Complément à l'étude de la distributivité des foncteurs* $\varprojlim$ *par rapport aux* $\varinjlim$ *dans les catégories des faisceaux* (topos). Note (*) de M. **Jan-Erik Roos**, transmise par M. Jean Leray.

Les résultats des Notes précédentes [(1), (2)] donnent tout de suite des résultats sur des catégories qui sont des *U-topos* [pour la notion de topos (due à A. Grothendieck et étudiée par lui et J. Giraud) nous renvoyons le lecteur à (3)]. On peut en effet démontrer que si τ est un U-topos, alors il existe un *site standard* (2) $(C, J) \in U$ tel que τ soit équivalent à $\tilde{C}$, et l'on peut donc appliquer les théorèmes 1, 2 et 3 à ce site. Nous n'explicitons pas les résultats.

Caractérisons maintenant les U-topos τ qui sont équivalents à des catégories de la forme $\hat{D}$, $D \in U$. Les objets h_D de $\hat{D}$ ont la propriété que le foncteur $\mathrm{Hom}_{\hat{D}}(h_D, .)$ commute aux U-limites inductives arbitraires. En particulier, ce foncteur transforme épimorphisme en épimorphisme de sorte que les h_D sont en particuliers des objets projectifs dans $\hat{D}$. De plus, les h_D forment un système de générateurs de $\hat{D}$.

Définition 4. — *Soit* τ *un U-topos et* P *un objet de* τ. *Nous disons que* P *est U-projectif si le foncteur* $\mathrm{Hom}_\tau(\mathrm{P}, .)$ *commute aux U-limites inductives. Soit* $\mathfrak{T}(\tau)$ *la sous-catégorie pleine de* τ *formée des objets U-projectifs. Nous dirons que* τ *admet suffisamment d'objets U-projectifs si les objets de* $\mathfrak{T}(\tau)$ *forment une famille de générateurs de* τ.

Proposition 1. — *Soit* τ *un U-topos. Les conditions suivantes sur* τ *sont équivalentes :*

(i) τ *admet suffisamment d'objets U-projectifs;*

(ii) *Il existe une catégorie* $D \in U$ *telle que* τ *soit équivalent à* $\hat{D}$;

(iii) *Il existe un site standard* $(C, J) \in U$, *avec* $\tau \xrightarrow{\sim} \tilde{C}$ *satisfaisant à la condition suivante :*

(P) *Chaque* $\mathrm{V} \in \mathrm{Ob}(C)$ *admet un crible couvrant minimal* $\mathrm{R_V}$ *et de plus* $\mathrm{R_V}$ *admet une base* $\{\mathrm{W}_\alpha/\mathrm{V}\}$ *telle que* $\mathrm{R}_{\mathrm{W}_\alpha} \xrightarrow{\sim} h_{\mathrm{W}_\alpha}$ *pour tout* α.

Énonçons d'abord trois lemmes dont la démonstration est simple. Soit $D \in U$ une catégorie.

Lemme 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* $\mathrm{F} \in \mathfrak{T}(\hat{D})$, *c'est qu'il existe* $\mathrm{Y} \in D$ *et un morphisme* $h_\mathrm{Y} \xrightarrow{\varphi} \mathrm{F}$ *admettant une section* $\mathrm{F} \xrightarrow{\theta} h_\mathrm{Y}$ $(\varphi\theta = \mathrm{Id})$.

Ce lemme montre, en particulier, que $\mathfrak{T}(\hat{D}) \in U$, et que

$$\mathfrak{T}\left(\widehat{\mathrm{Ouv}(\mathrm{X})}\right) = \mathrm{Ouv}(\mathrm{X}),$$

si X est un espace topologique appartenant à U.

Lemme 3. — *Le foncteur* $D \to \mathfrak{T}(\hat{D})$ *induit une équivalence de catégories* $\hat{D} \xrightarrow{\sim} \widehat{\mathfrak{T}(\hat{D})}$.

Lemme 4. — *Soit* $(C, \mathrm{J}) \in U$ *un site standard. Supposons de plus que* $\mathfrak{T}(\tilde{C}) \supset C$. *Alors le foncteur d'inclusion* $\tilde{C} \xrightarrow{i} \hat{C}$ *est une équivalence de catégories.*

Démonstration de la proposition 1. — (i) $\Rightarrow$ (ii), car on voit que $\mathfrak{T}(\tau) \in U$ et $\mathfrak{T}(\tau)$ muni de la topologie induite ([4]) par la topologie canonique sur τ devient donc un *site standard appartenant à* U. Comme les objets de $\mathfrak{T}(\tau)$ forment des générateurs de τ, il résulte facilement du lemme de comparaison ([4]) que $\widetilde{\mathfrak{T}(\tau)} \xleftarrow{\sim} \tau$. Or, le lemme 4 appliqué au site $\mathfrak{T}(\tau)$ nous donne une équivalence $\widetilde{\mathfrak{T}(\tau)} \xrightarrow{\sim} \widehat{\mathfrak{T}(\tau)}$ et l'implication (i) $\Rightarrow$ (ii) est bien démontrée. D'autre part, il est clair que (ii) $\Rightarrow$ (iii). Finalement, (iii) $\Rightarrow$ (i), car (P) entraîne que le foncteur $a : \hat{C} \to \tilde{C}$ admet un adjoint à gauche $g = \mathrm{RR}i$ [*cf.* théor. 1 de ([1])] et l'on vérifie que $g(h_{\mathrm{W}_\alpha}) \xrightarrow{\sim} h_{\mathrm{W}_\alpha}$, donc $h_{\mathrm{W}_\alpha} \in \mathfrak{T}(\tau)$ [car $h_{\mathrm{W}_\alpha} \in \mathfrak{T}(\hat{C})$ et g est adjoint à gauche de a]. Comme, de plus, les h_{W_α} (pour tout V) forment une famille de générateurs de τ, nous avons bien (i) et la proposition 1 est complètement démontrée.

Voici un complément utile de la proposition 1 :

Théorème 4. — *Soit* τ *un* U-*topos de la forme* $\hat{D}$ *pour un* $D \in U$ *convenable. Alors chaque site standard :* $(C, \mathrm{J}) \in U$ *avec* $\tau \xrightarrow{\sim} \tilde{C}$ *et* $\mathfrak{T}(\hat{C}) = C$ *satisfait à la condition* (P) *dans* (iii) (prop. 1).

Remarque. — En vertu du lemme 3, il existe toujours au moins un site (C, J) du type indiqué, à savoir $\mathfrak{T}(\hat{C})$ muni de la topologie chaotique.

Démonstration du théorème 4. — Comme τ est de la forme $\hat{D}$ les U-produits y sont donc distributifs par rapport aux U-limites inductives. On peut donc appliquer le théorème 1 au site (C, J) : chaque $\mathrm{V} \in C$ admet un crible couvrant minimal et a admet un adjoint à gauche $g = \mathrm{RR}i$ ([1]). Comme $\tilde{C} \xrightarrow{\sim} \hat{D}$, il existe une famille $\{\mathrm{U}_\alpha\}$ de générateurs de $\tilde{C}$ avec $\mathrm{U}_\alpha \in \mathfrak{T}(\tilde{C})$. On voit que $g(\mathrm{U}_\alpha) \in \mathfrak{T}(\hat{C})$. Or $\mathfrak{T}(\hat{C}) = C$ et $g(\mathrm{U}_\alpha)$ est donc un faisceau. D'autre part, le morphisme naturel $g(\mathrm{U}_\alpha) \to i(\mathrm{U}_\alpha)$ devient un isomorphisme après l'application de a. Comme $g(\mathrm{U}_\alpha)$ et $i(\mathrm{U}_\alpha)$ sont déjà des faisceaux, il s'ensuit que $g(\mathrm{U}_\alpha) \to i(\mathrm{U}_\alpha)$ est un isomorphisme. Mais ce morphisme est composé de

$$\mathrm{RR}i\mathrm{U}_\alpha \to \mathrm{R}i\mathrm{U}_\alpha \xrightarrow{\text{mono}} i\mathrm{U}_\alpha$$

et il s'ensuit bien que $\mathrm{R}i\mathrm{U}_\alpha \to i\mathrm{U}_\alpha$ est un isomorphisme, ou ce qui revient au même, que $\mathrm{R}_{\mathrm{U}_\alpha} \xrightarrow{\sim} h_{\mathrm{U}_\alpha}$. Comme chaque R_V peut être engendré par des U_α le théorème 4 est démontré.

Corollaire. — *Soit* $\mathrm{X} \in U$ *un espace topologique. La condition nécessaire et suffisante pour que* $\widetilde{\mathrm{Ouv}\,(\mathrm{X})}$ *soit équivalent à une catégorie de la forme* $\hat{D}\,(D \in U)$, *c'est que chaque ouvert* U *de* X *admette un recouvrement*

par des ouverts $\{U_\alpha\}$ *tels que* $U_\alpha \xrightarrow{\mathrm{Id}} U_\alpha$ *soit le recouvrement le plus fin de* U_α (on démontre alors que $\{U_\alpha\}$ est le recouvrement le plus fin de U).

Nous avons, en effet, $\mathfrak{T}(\widetilde{\mathrm{Ouv}(X)}) = \mathrm{Ouv}(X)$ et le théorème 4 s'applique donc au site Ouv (X).

Exemple. — Soit I un ensemble ordonné et munissons I de la topologie où les ouverts sont des réunions de sous-ensembles de I de la forme $I_x = \{y \mid y \leq x\}$ (la topologie d'ordre). Il est clair que la condition du corollaire précédent est satisfaite et, de plus, $\widetilde{\mathrm{Ouv}(X)}$ est équivalent à la catégorie des systèmes projectifs sur l'ensemble ordonné I. Ceci est dans un certain sens l'exemple le plus général des espaces topologiques satisfaisant à la condition du corollaire précédent. Soit, en effet, X un tel espace topologique et soit I l'ensemble de tous les ouverts U_α pour des U variables. On introduit une relation d'ordre dans I en posant $U_\alpha < U'_\beta$ si $U_\alpha \subset U'_\beta$. Munissons I de la topologie d'ordre. Alors on démontre que

$$\mathrm{Ouv}(X) \ni U \rightsquigarrow \{U'_\alpha \mid U'_\alpha \subset U\} \in \mathrm{Ouv}(I)$$

est une équivalence de catégories (induisant donc une équivalence sur les catégories des faisceaux).

Il serait intéressant de savoir sous quelles conditions il suffit dans le corollaire précédent de savoir que chaque ouvert U admet un recouvrement minimal (i. e. plus fin que tout autre recouvrement ouvert de U). En voici un exemple :

Proposition 2. — *Soit* X *un espace topologique nœthérien. Alors il y a équivalence entre les conditions suivantes :*

(i) *Chaque ouvert* U *de* X *admet un recouvrement ouvert minimal;*

(ii) *Chaque ouvert* U *de* X *admet un recouvrement ouvert* $\{U_\alpha\}$ *tel que* $U_\alpha \xrightarrow{\mathrm{Id}} U_\alpha$ *soit le recouvrement le plus fin possible de* U_α.

Démonstration. — Il est clair que (ii) $\Rightarrow$ (i). Montrons l'implication réciproque, et soit U un ouvert non vide de X. Comme U est quasi-compact, on peut supposer que le recouvrement ouvert minimal de U est *fini*. Soit donc $\{U_j\}_1^n$ un tel recouvrement et supposons que n a la valeur la plus petite possible. Alors $U_s \not\subset \bigcup_{\substack{t \\ t\neq s}} U_t$ et chaque $F_s = U_s - \bigcup_{\substack{t \\ t\neq s}} U_t \cap U_s$ est donc non vide. De plus, on démontre en utilisant l'hypothèse que $\{U_j\}$ soit un recouvrement minimal, que dans F_s il existe au moins un point x_s dont U_s est un voisinage ouvert *minimal*. Ceci implique bien que $U_s \xrightarrow{\mathrm{Id}} U_s$ est un recouvrement ouvert minimal, car si $\{V_\alpha\}$ est un autre recouvrement de U_s, il existe forcément un α' tel que $x_s \in V_{\alpha'}$, donc $V_{\alpha'} = U_s$, et la proposition 2 est démontrée. Nous n'explicitons pas ici les applications de ce résultat.

Parmi d'autres résultats qu'on obtient en combinant essentiellement les théorèmes de ces Notes, notons seulement :

THÉORÈME 5. — *Soit* $X \in U$ *un espace topologique, compact et localement connexe tel que dans* $\widehat{\mathrm{Ouv}(X)}$ *chaque U-produit d'épimorphismes est encore un épimorphisme. Alors* X *est un ensemble fini muni de la topologie discrète.*

On peut faire une théorie analogue à celle de ces Notes pour les faisceaux à valeurs dans γ-*Ens*, où γ est une structure algébrique définie par des limites projectives finies ([3]). Dans le cas où γ-*Ens* est une catégorie abélienne, une partie de cette étude a déjà été faite dans ([5]). Dans ce cas, on peut même faire une théorie plus générale en étudiant par exemple l'annulation à partir d'une certaine dimension des foncteurs dérivés de produits infinis ([5]). Remarquons aussi que l'axiome AB 6 ([6]) des catégories abéliennes peut être envisagé comme une condition de distributivité.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 969.

([2]) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1605.

([3]) *Séminaire* M. ARTIN-A. GROTHENDIECK, I. H. E. S., 1963-1964, exposés I-III (de J.-L. VERDIER).

([4]) *Cf.* ([3]), exposé III, n° 4.

([5]) J.-E. Roos, *Derived Functors of Infinite Products and Projective Objects in Abelian Categories* (Notes multigraphiées), Lund, 1962. (Dans ces Notes, il faut, pour être précis, introduire et utiliser systématiquement la notion d'univers).

([6]) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.

(*Université de Lund, Suède.*)

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur les manœuvres rythmiques dans les chambres d'équilibre ordinaires munies d'un étranglement.* Note de

MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Jacques Dat** et **Tarlochan Goel**.

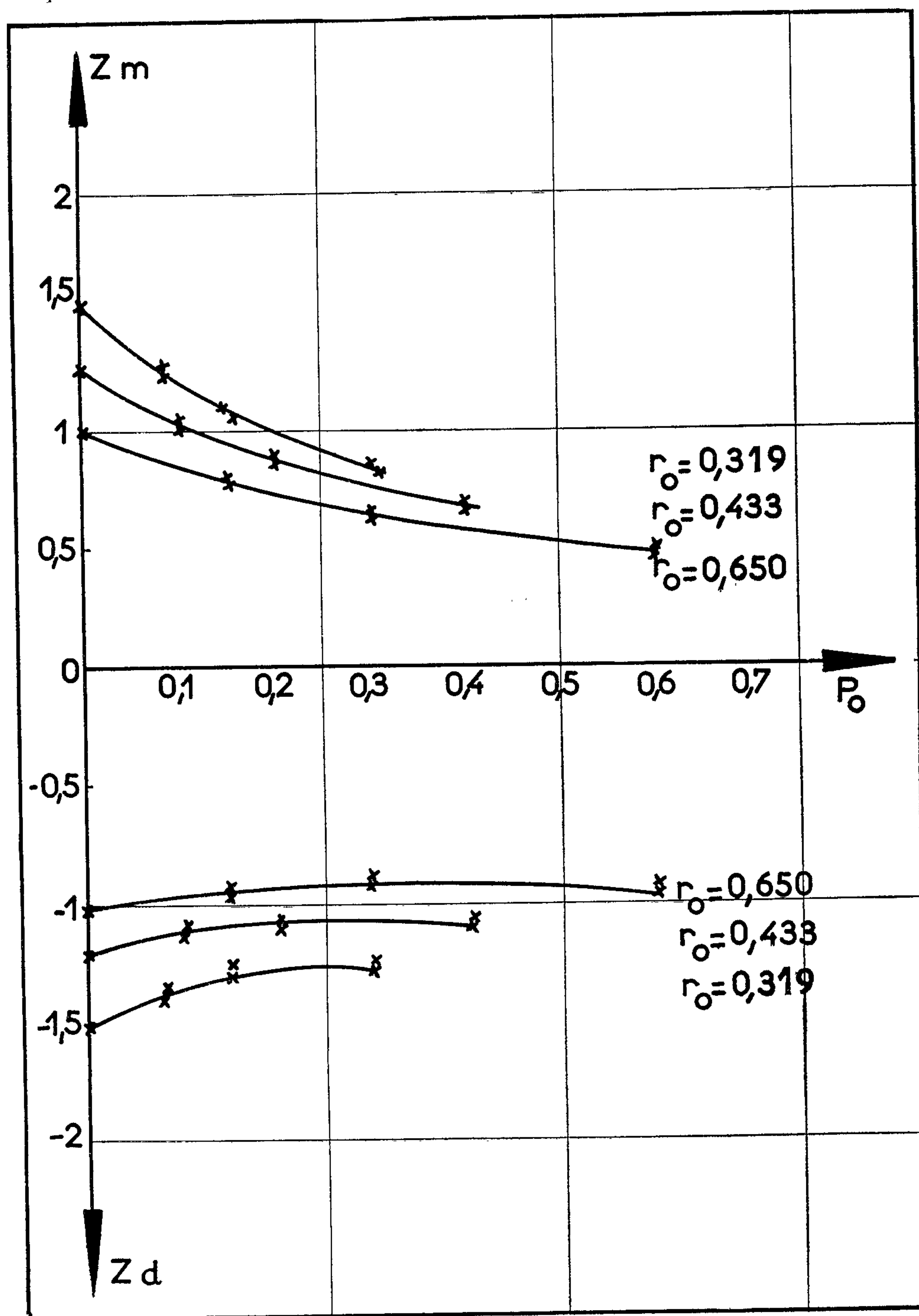
Cette étude a pour but de comparer les valeurs théoriques et expérimentales de l'amplitude des oscillations engendrées dans une chambre d'équilibre munie d'un étranglement par des manœuvres rythmiques en tenant compte des variations de la hauteur de chute.

Dans une Note précédente (1) nous avions comparé les valeurs théoriques et expérimentales de l'amplitude des oscillations engendrées par des manœuvres rythmiques dans une chambre ordinaire sans étranglement, et nous avions donné des formules empiriques permettant de déterminer sans constructions graphiques les montées et les descentes maximales du plan d'eau. Cette Note mettait en évidence la bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs obtenues à l'aide de construction graphique.

La présente Note étend cette étude au cas important pour les applications, où la chambre d'équilibre comporte un étranglement. Sur un modèle réduit de chambre d'équilibre, nous avons placé un étranglement que nous avons étalonné. Nous avons déterminé les cotes maximales et minimales atteintes par le plan d'eau au cours des manœuvres rythmiques. Ces cotes ont été déterminées pour diverses valeurs du débit Q_0 de régime permanent et de la perte de charge correspondante P_0 dans la galerie d'amenée.

P_0	0,075	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,60
Q_0 (l/s	7,5	10	7,5 15	10	7,5 15	10	15
Z_* (m)	0,212	0,282	0,212 0,424	0,282	0,212 0,424	0,282	0,424
V_0	0,319	0,433	0,319 0,650	0,433	0,319 0,650	0,433	0,650
$h_0 = h_b - p_0$	9,90	7,40	9,83 4,85	7,30	9,68 4,70	7,10	4,40
z'_m	1,26	1,03	1,10 0,79	0,88	0,84 0,64	0,68	0,47
z''_m	1,24	0,99	1,06 0,77	0,86	0,82 0,61	0,65	0,45
z'_d	−1,40	−1,12	−1,33 −0,97	− 1,10	− 1,28 − 0,92	− 1,10	−0,96
z''_d	−1,36	−1,10	−1,28 −0,95	− 1,08	− 1,25 − 0,89	− 1,09	−0,92

Nous avons effectué les études graphiques correspondantes à l'aide de la méthode de MM. Bouvard et Molbert (2). Les oscillations obtenues sur le modèle réduit ayant une amplitude non négligeable vis-à-vis de la hauteur de chute, nous avons été obligés dans l'étude graphique de tenir compte de cet élément.



Les notations sont celles utilisées dans la précédente Note déjà citée.

Nous présentons ces résultats sur un tableau, il a été établi pour des valeurs croissantes de $p_0 = P_0/Z_*$ et donne les valeurs correspondantes du débit Q_0, du Z_*, de la perte de charge d'étranglement $r_0 = R_0/Z_*$ et de la hauteur de chute $h_0 = H_0/Z_*$ ainsi que les valeurs relatives z'_m graphique et z''_m expérimentale de la montée maximale du plan d'eau et z'_d graphique, et z''_d expérimentale de la descente maximale du plan d'eau.

Le tableau et la figure montrent la bonne concordance entre résultats graphiques et expérimentaux, l'écart ne dépassant guère 4 %.

(1) L. Escande, J. Dat et T. Goel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 53.
(2) *Houille blanche*, août-septembre 1950.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Principe d'un procédé nouveau de mesure des vitesses et son application dans l'eau.* Note de MM. **Jean Piquemal** et **Christian Truchasson**, transmise par M. Léopold Escande.

Le procédé nouveau de mesure des vitesses dont nous exposons le principe dans cette Note s'apparente aux méthodes d'injection; cette dernière est créée de façon originale au sein de l'écoulement. Au lieu d'introduire des traceurs solides, liquides ou solubles, dans la technique que nous présentons, on provoque sur une trajectoire du fluide un échauffement de faible niveau, appelé injection thermique, et détecté à une distance connue de son point d'émission. La vitesse est donnée par le rapport de la distance séparant les points d'émission et de détection au temps de propagation de la perturbation.

Ce principe a été appliqué à la mesure de faibles vitesses dans l'eau. Un fil résistant, alimenté par de brèves impulsions électriques, engendre le nuage thermique. L'élément résistant peut être constitué par l'eau comprise entre deux électrodes; dans ce cas, l'emploi d'une tension alternative évite les effets de polarisation. Nous avons montré qu'il est possible de régler la puissance injectée de façon qu'il n'y ait aucune composante

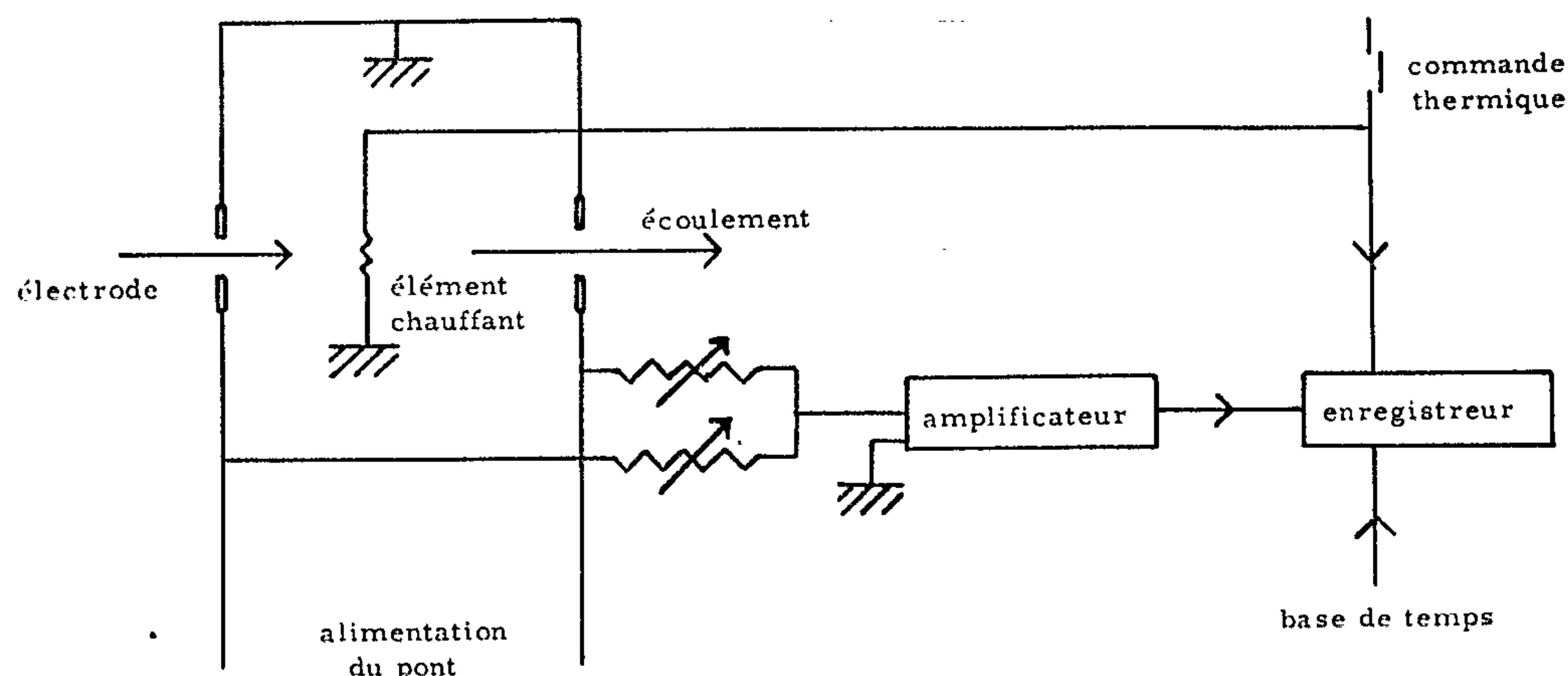


Fig. 1.

de vitesse imputable à des courants de densité. La détection est réalisable avec de très fins thermocouples situés à l'aval du point d'émission, à une distance constante et connue de ce dernier.

Dans l'eau, il est préférable de détecter le passage du nuage thermique entre deux électrodes de platine ou d'acier inoxydable associées à une paire d'électrodes identiques mais non perturbées; ces deux paires font partie d'un pont de Wheatstone alimenté en courant alternatif. Le passage du nuage au droit des électrodes provoque un déséquilibre

du pont résultant de la variation de la résistivité de l'eau en fonction de la température. Le déséquilibre est amplifié par une chaîne électronique étudiée spécialement. Cette méthode de détection n'est applicable qu'aux fluides dont les caractéristiques électriques varient avec la température.

L'ensemble du montage est schématisé sur la figure 1. La figure 2 montre la réalisation des électrodes.

Les lectures se font par enregistrement sur la même bande de papier, de l'émission, de la détection et d'une base de temps. Au dépouillement, il est facile d'éliminer l'influence de la diffusion longitudinale.



Fig. 2.

Un tel dispositif a été utilisé en laboratoire pour la mesure de vitesses comprises entre 0,6 et 10 cm/s. Les essais ont mis en évidence la fine instabilité des écoulements généralement considérés comme permanents à une échelle macroscopique importante; la longueur du nuage statistiquement placé sur un filet fluide est en effet une variable aléatoire.

Le procédé est particulièrement intéressant pour la mesure des faibles vitesses dans une gamme où les méthodes usuelles sont difficilement applicables; il peut être étendu à des gammes de vitesses plus élevées et présente l'avantage de perturber très peu l'écoulement.

Ce procédé est en outre applicable à tous les fluides et permet d'envisager l'étude de la stabilité d'un écoulement, l'étude de la diffusivité thermique d'un fluide de vitesse connue par des injections thermiques brèves, et la mesure des vitesses dans un écoulement non permanent.

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement dans un accélérateur de plasma à ondes progressives.* Note de MM. **Roger Peyret** et **Thiébaut Moulin**, présentée par M. Maurice Roy.

L'étude théorique de l'écoulement dans un accélérateur de plasma à ondes progressives conduit, sous certaines conditions, à celle d'un écoulement de dynamique des gaz avec forces électromagnétiques. Une méthode de petites perturbations est utilisée pour calculer la solution du premier ordre et l'on trouve que le problème se réduit à la résolution d'une seule équation aux dérivées partielles du premier ordre.

1. Dans un accélérateur de plasma à ondes progressives ([1]), un fluide compressible, non visqueux, de faible conductivité électrique est accéléré, le long de $O\tilde{x}$, par l'application d'un champ électrique $\vec{E}$ dirigé suivant $O\tilde{z}$, et d'un champ magnétique d'induction $\vec{B}$ orthogonal à $\vec{E}$. Dans les conditions de l'étude, en particulier nombre de Reynolds magnétique faible, les effets de la composante B_x et des champs induits sont négligés. Les composantes E_z et B_y sont égales à :

$$(1) \qquad E_z = -\tilde{V} B_y = E_M \cos \frac{\omega}{\tilde{V}} (\tilde{x} - \tilde{V} t)$$

E_M, ω et $\tilde{V}$ sont des constantes. On désigne par ailleurs par $\tilde{u}$ la vitesse du fluide, $\tilde{\rho}$ sa masse volumique, $\tilde{p}$ la pression, $\tilde{T}$ la température et $\tilde{a}$ la célérité du son.

L'étude théorique de l'écoulement conduit au système d'équations régissant les écoulements unidimensionnels, non stationnaires, de la dynamique des gaz avec des termes supplémentaires de forces électromagnétiques. L'écoulement se présente ainsi :

— A $\tilde{t} < 0$, aucun champ électromagnétique n'étant appliqué, le fluide est injecté en $\tilde{x} = 0$ avec les caractéristiques $\tilde{u}_0$, $\tilde{a}_0$, $\tilde{\rho}_0$, $\tilde{p}_0$, $\tilde{T}_0$, ..., l'écoulement, supposé supersonique, est alors uniforme dans tout l'accélérateur;

— A $\tilde{t} = 0$ et aux instants ultérieurs est appliqué le champ électromagnétique défini par la relation (1); nous supposons alors que la perturbation créée par ce champ est suffisamment petite pour qu'une méthode de petites perturbations puisse être utilisée.

2. Introduisons des grandeurs sans dimension u, ρ, p, T, $\mathfrak{M}$, x, t

$$\tilde{a}_0 u = \tilde{u}, \quad \tilde{\rho}_0 \rho = \tilde{\rho}, \quad \tilde{\rho}_0 \tilde{a}_0^2 p = \tilde{p}, \quad \tilde{a}_0^2 T = C_p \tilde{T},$$
$$\tilde{a}_0 \mathfrak{M}_0 = \tilde{V}, \quad \tilde{V} x = \omega \tilde{x}, \quad \tilde{V} t = \tilde{a}_0 \omega \tilde{t}$$

et le paramètre

$$\varepsilon = \frac{\sigma E_M^2}{2 \tilde{V} \omega \tilde{\rho}_0 \tilde{a}_0}.$$

Le système régissant l'écoulement s'écrit alors

$$(2)\quad \begin{cases} \rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial t}+u\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial p}{\partial x}=\varepsilon(\mathfrak{M}_0-u)\left[1+\cos 2(x-\mathfrak{M}_0 t)\right], \\ \rho\left(\dfrac{\partial T}{\partial t}+u\dfrac{\partial T}{\partial x}\right)+\rho u\left(\dfrac{\partial u}{\partial t}+u\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)-\dfrac{\partial p}{\partial t}=\varepsilon\mathfrak{M}_0(\mathfrak{M}_0-u)\left[1+\cos 2(x-\mathfrak{M}_0 t)\right], \\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t}+u\dfrac{\partial \rho}{\partial x}+\rho\dfrac{\partial u}{\partial x}=0, \\ p=\dfrac{\gamma-1}{\gamma}C_p\rho T, \end{cases}$$

avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$u(x,0)=u(0,t)=\frac{\tilde{u}_0}{\tilde{a}_0}=M_0>1,\qquad \rho(x,0)=\rho(0,t)=1;$$

$$p(x,0)=p(0,t)=\frac{1}{\gamma},\qquad T(x,0)=T(0,t)=\frac{1}{\gamma-1}.$$

3. Supposant alors ε petit, on admet, qu'il existe, pour la solution, des développements asymptotiques de la forme

$$u(x,t;\varepsilon)=M_0+\varepsilon u^{(1)}(x,t)+\ldots,$$

$$p(x,t;\varepsilon)=\frac{1}{\gamma}+\varepsilon p^{(1)}(x,t)+\ldots,$$

$$\rho(x,t;\varepsilon)=1+\varepsilon\rho^{(1)}(x,t)+\ldots,$$

$$T(x,t;\varepsilon)=\frac{1}{\gamma-1}+\varepsilon T^{(1)}(x,t)+\ldots.$$

Dans ces conditions, les équations du premier ordre en ε obtenues à partir du système (2) peuvent s'écrire, après quelques transformations simples,

$$(3)\quad \frac{\partial u^{(1)}}{\partial t}+M_0\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x}+\frac{\partial p^{(1)}}{\partial x}=(\mathfrak{M}_0-M_0)\left[1+\cos 2(x-\mathfrak{M}_0 t)\right],$$

$$(4)\quad \frac{\partial p^{(1)}}{\partial t}+M_0\frac{\partial p^{(1)}}{\partial x}+\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x}=(\gamma-1)(\mathfrak{M}_0-M_0)^2\left[1+\cos 2(x-\mathfrak{M}_0 t)\right],$$

$$(5)\quad \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t}+M_0\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial x}+\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x}=0,$$

$$(6)\quad \frac{\partial T^{(1)}}{\partial t}+M_0\frac{\partial T^{(1)}}{\partial x}+\frac{\partial u^{(1)}}{\partial x}=\gamma(\mathfrak{M}_0-M_0)^2\left[1+\cos 2(x-\mathfrak{M}_0 t)\right].$$

Les conditions initiales et aux limites sont homogènes :

$$u^{(1)}(x,0)=u^{(1)}(0,t)=0,\qquad \rho^{(1)}(x,0)=\rho^{(1)}(0,t)=0;$$

$$p^{(1)}(x,0)=p^{(1)}(0,t)=0,\qquad T^{(1)}(x,0)=T^{(1)}(0,t)=0.$$

Remarques.

a. Les équations (3) et (4) sont indépendantes des suivantes et déterminent entièrement $u^{(1)}$ et $p^{(1)}$;

b. L'une des équations (3) à (6) peut être remplacée par l'équation d'état au premier ordre :

$$(7)\quad \gamma p^{(1)}-\rho^{(1)}-(\gamma-1)T^{(1)}=0.$$

4. En ajoutant puis en retranchant membre à membre les équations (3) et (4) et en posant

$$u^{(1)}+p^{(1)}=(\mathfrak{M}_0-M_0)[1+(\gamma-1)(\mathfrak{M}_0-M_0)]\varphi^{(+)}(x, t)\equiv B^{(+)}\varphi^{(+)}(x, t),$$
$$u^{(1)}-p^{(1)}=(\mathfrak{M}_0-M_0)[1-(\gamma-1)(\mathfrak{M}_0-M_0)]\varphi^{(-)}(x, t)\equiv B^{(-)}\varphi^{(-)}(x, t),$$

on obtient, pour déterminer aussi bien $\varphi^{(+)}(x, t)$ que $\varphi^{(-)}(x, t)$, l'équation

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t}+A\frac{\partial\varphi}{\partial x}=1+\cos 2(x-\mathfrak{M}_0 t), \tag{8}$$

avec

$$\varphi(x, 0)=\varphi(0, t)=0,$$

où

$$A=A^{(+)}\equiv M_0+1 \quad \text{pour} \quad \varphi^{(+)}(x, t),$$
$$A=A^{(-)}\equiv M_0-1 \quad \text{pour} \quad \varphi^{(-)}(x, t).$$

Retranchons membre à membre, maintenant, les équations (5) et (6) et posons

$$T^{(1)}-\rho^{(1)}=\gamma(\mathfrak{M}_0-M_0)^2\varphi^*(x, t)\equiv B^*\varphi^*(x, t). \tag{9}$$

La fonction $\varphi^*(x, t)$ est alors déterminée par une équation du type (8) avec

$$A=A^*=M_0.$$

Compte tenu de la loi d'état (7) et de la relation (9), on obtient $\rho^{(1)}$ et $T^{(1)}$, d'où finalement

$$\begin{cases} u^{(1)}=\frac{1}{2}[B^{(+)}\varphi^{(+)}(x, t)+B^{(-)}\varphi^{(-)}(x, t)], \\ p^{(1)}=\frac{1}{2}[B^{(+)}\varphi^{(+)}(x, t)-B^{(-)}\varphi^{(-)}(x, t)]; \end{cases} \tag{10}$$

$$\rho^{(1)}=p^{(1)}-\frac{\gamma-1}{\gamma}B^*\varphi^*(x, t), \qquad T^{(1)}=p^{(1)}+\frac{1}{\gamma}B^*\varphi^*(x, t). \tag{11}$$

5. La résolution de l'équation (8) est facile; on peut, par exemple, utiliser une transformation de Laplace sur t, on trouve alors que la solution $\varphi(x, t)$ peut prendre l'une ou l'autre des formes $\varphi_{\mathrm{I}}(x, t)$, $\varphi_{\mathrm{II}}(x, t)$ suivant que $x-At$ est positif ou négatif.

Si $x-At>0$,

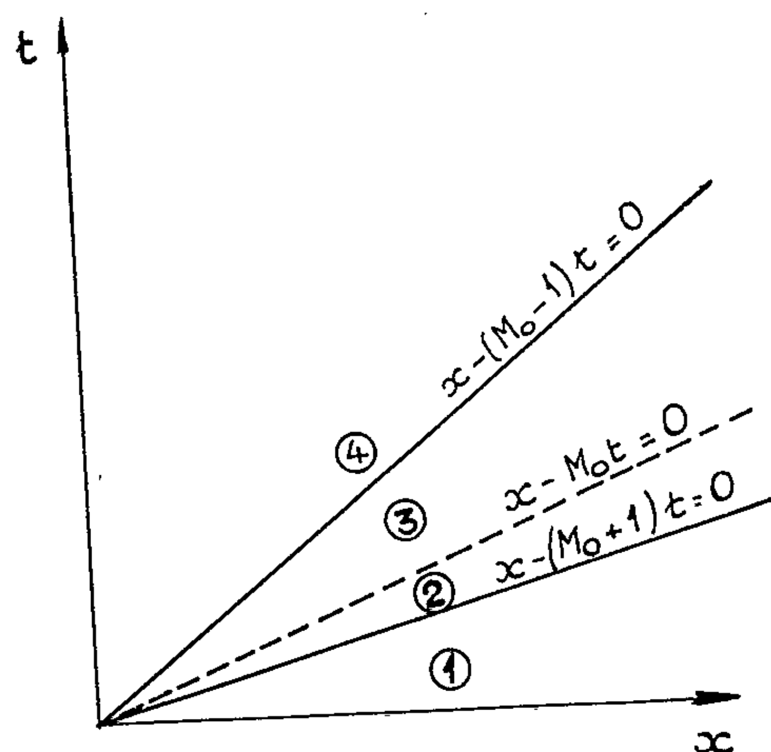
$$\varphi_{\mathrm{I}}(x, t)=t-\frac{1}{2(\mathfrak{M}_0-A)}\sin 2(x-\mathfrak{M}_0 t)+\frac{1}{2(\mathfrak{M}_0-A)}\sin 2(x-At). \tag{12}$$

Si $x-At\leq 0$,

$$\varphi_{\mathrm{II}}(x, t)=\frac{x}{A}-\frac{1}{2(\mathfrak{M}_0-A)}\sin 2(x-\mathfrak{M}_0 t)+\frac{1}{2(\mathfrak{M}_0-A)}\sin\frac{2\mathfrak{M}_0}{A}(x-At). \tag{13}$$

La quantité A peut prendre les trois valeurs déjà définies $A^{(+)}$, $A^{(-)}$ et A^*, d'où un partage du quart de plan positif (x, t) en quatre régions, limitées par les caractéristiques $x-(M_0\pm 1)t=0$ et la ligne de courant $x-M_0 t=0$. Cette dernière correspond à une onde d'entropie et n'a aucune influence sur la solution $u^{(1)}$ et $p^{(1)}$.

Il suffit donc, pour obtenir la solution complète d'ordre 1, *de* composer, suivant les régions, *les fonctions* $\varphi_{\text{I}}(x, t)$ et $\varphi_{\text{II}}(x, t)$ *données par* (12) *et* (13) *dans les expressions* (10) *et* (11) *définissant* $u^{(1)}$, $p^{(1)}$, $\rho^{(1)}$ *et* $T^{(1)}$.



Les régions 1, 2 et 3 correspondent à la mise en régime de l'écoulement dans l'accélérateur. Le régime établi de fonctionnement correspond à la région 4 ([2]). La solution du premier ordre contient alors, dans cette région, un terme linéaire en x. La solution linéarisée obtenue représente donc l'écoulement tant que x est suffisamment faible pour que la correction du premier ordre soit petite devant le terme d'ordre zéro.

([1]) Th. Moulin, *Contribution à l'étude des accélérateurs de plasma à ondes progressives* (*XIVe Congrès International d'Astronautique*, Paris, 1963).

([2]) La solution dans cette région a déjà été donnée dans la référence ([1]).

(*Institut H. Poincaré,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e et *O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude théorique du profil Compton de l'atome de néon* : Note (*) de Mmes **Marguerite Cornille** et **Monique Roux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X ou d'électrons rapides, de fréquences ν_i est diffracté par un atome ou une molécule, il apparaît deux types de rayonnements diffractés : l'un de même fréquence que le rayonnement incident (rayonnement cohérent), l'autre de fréquence ν_1 différente de celle du rayonnement incident (rayonnement incohérent).

La distribution spectrale du rayonnement incohérent permet, dans le cas d'une grande fréquence du rayonnement incident et d'un grand angle de diffraction, d'étudier le profil Compton. Ce dernier peut se déduire de la distribution des vitesses ou encore des moments, pour les électrons du système considéré [(1), (2), (3)].

Nous avons étudié plus spécialement le cas de l'atome de néon. Selon la méthode développée par J. W. M. Dumond (1), complétée par C. A. Coulson et W. E. Duncanson [(4), (5)], nous avons calculé la répartition des moments de préférence à celle des vitesses, ce qui impose de travailler dans l'espace des moments. Considérons d'abord le cas d'un seul électron, puis la généralisation au cas de n électrons :

Soit $\psi(\vec{r})$ la fonction d'onde d'espace, la fonction d'onde correspondante dans l'espace des moments s'obtiendra par transformation de Fourier et s'écrira

$$(1) \qquad \chi(\vec{p}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-i(\vec{p}.\vec{r})} \psi(\vec{r})\, d\vec{r}.$$

La distribution radiale des moments sera donnée par

$$(2) \qquad I(p) = \int \chi(\vec{p})\chi^*(\vec{p})\, p^2\, d\omega_p$$

où l'intégration porte sur toutes les valeurs de l'angle solide ω_p. Dans le cas de plusieurs électrons la fonction d'onde d'espace est donnée par

$$\psi(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_n)$$

et celle de l'espace des moments devient

$$(3) \qquad \chi(\vec{p}_1 \ldots \vec{p}_n) = (2\pi)^{-\frac{3n}{2}} \int e^{-i(\vec{p}_1.\vec{r}_1 + \ldots + \vec{p}_n.\vec{r}_n)} \psi(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_n)\, d\vec{r}^n.$$

La distribution radiale des moments est alors une somme de termes analogues à 2. La forme du profil Compton dépend de la longueur d'onde λ_i du rayonnement incident et de l'angle de diffraction θ. Soit λ_c la longueur

d'onde du rayonnement diffracté correspondant à un effet Compton, défini par :

(4) $$\lambda_c = \lambda_i + 2\gamma \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

où

(5) $$\gamma = \frac{h}{m_0 c}.$$

On définit une nouvelle longueur d'onde [(3), (6)] λ^* :

(6) $$\lambda^* = \lambda_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Si l'on appelle J l'intensité de la bande Compton on étudie sa valeur pour toute distance l repérée par rapport à la valeur λ_c. On introduit la nouvelle variable

(7) $$q = \frac{cl}{2\lambda^*},$$

où c est la vitesse de la lumière; la forme du profil, donnée par J, est alors une fonction de q, présentant un maximum pour la valeur $q = 0$, et symétrique par rapport à ce pic. $J(q)$ est alors donnée par

(8) $$J(q) = \frac{1}{2}\int_q^\infty \frac{I(p)}{p}\,dp$$

1/2 est une constante nécessaire pour que l'aire totale délimitée par la courbe $J(q)$ soit égale à l'unité; on parle alors de profil normalisé.

On calcule alors la largeur de la bande $J(q)$ au demi-maximum de l'intensité, le maximum étant ramené à l'unité. Nous nous sommes intéressées spécialement au cas d'un angle de diffraction de 180° et d'un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda_c = 707{,}6$ U. X. (raie K_α du molybdène) conditions pour lesquelles les expériences ont été faites. Avec ces conditions, la largeur sera donnée par :

$$\Delta l = 2\frac{\lambda_i}{c}\Delta q.$$

Ces calculs ont été faits pour l'atome de néon, avec des fonctions d'onde analytiques de la méthode de Hartree-Fock, calculées par L. M. Sachs et E. Clementi [(9), (10)] et comparées aux valeurs obtenues à partir de fonction d'onde de Hartree [(7), (8)] de Thomas-Fermi et de Slater, l'ensemble de ces résultats comparés aussi avec la valeur expérimentale obtenue par H. Kappeler (2) est donné dans le tableau suivant ainsi que les valeurs du rayon carré moyen de la distribution de charge, déduits des susceptibilités diamagnétiques calculées avec les mêmes fonctions d'onde.

Fonctions d'onde.	Thomas-Fermi.	Slater.	Duncanson-Coulson.	(Exp.).	Hartree.	Hartree. Fock.
Δl(U. X.)	3	34	34	32	28	29
$< r^2 >$(U. A.)	-	7,16 (12)	7,33 (13)	8,9-9,1 (14)	-	9,41 (15)

Les résultats de ce tableau montrent que les deux grandeurs semblent présenter un certain parallélisme et qu'elles pourraient se compléter pour donner des renseignements sur la densité électronique du système étudié.

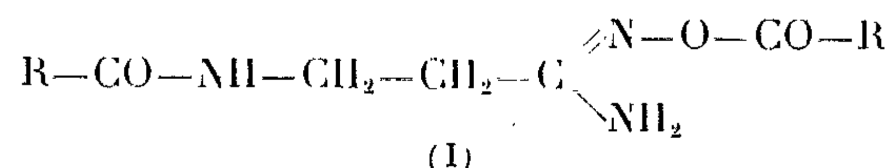
(*) Séance du 15 juillet 1964.

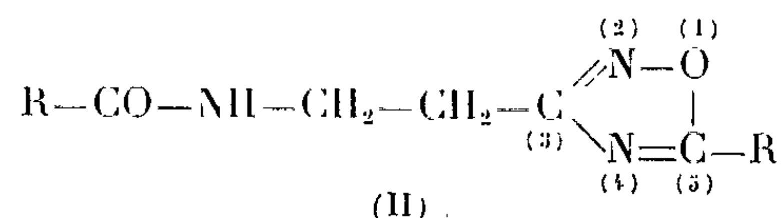
(1) J. M. W. Dumond, *Rev. Mod. Phys.*, 5, 1933, p. 1.
(2) G. Burkhardt, *Ann. Phys. L. P. Z.*, 26, 1936, p. 567.
(3) G. E. M. Jauncey, *Phil. Mag.*, 49, 1925, p. 427; *Phys. Rev.*, 25, 1925, p. 723; 46, 1934, p. 667.
(4) W. M. Duncanson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 39, 1943, p. 183.
(5) E. V. Condon et G. H. Shortley, *Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1953, p. 52).
(6) W. E. Duncanson et C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc.*, 30, 1948, p. 175.
(7) D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24, 1928, p. 89.
(8) V. Fock, *Z. Physik*, 61, 1936, p. 126.
(9) L. M. Sachs, *Phys. Rev.*, 15, 1961, p. 1283.
(10) E. Clementi, C. C. J. Roothaan et M. Yoshimine, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 1618.
(11) H. Kappeler, *Ann. Phys. L. P. Z.*, 27, 1936, p. 129.
(12) B. Dawson, *Act. Cryst.*, 14, 1961, p. 1120.
(13) K. E. Banyard, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 832.
(14) P. W. Selwood, *Mag Chemistry*, Inter. Publishers Inc., New York, 1943, p. 34; J. A. Ibers, *Act. Cryst.*, 11, 1958, p. 178; C. Kittel, *Int. to Solid State Physics*, Wiley and Sons, New York, 1956.
(15) L. M. Sachs, *Phys. Rev.*, 124, 4, 1961, p. 1283.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Recherches sur les amino-3 amidoximes. Spectres d'absorption infrarouge de quelques dérivés acylés de l'amino-3 propanamidoxime et des oxadiazoles-1, 2, 4 correspondants.* Note de M[lle] **Huguette Gonçalves** et M. **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres des acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes et des dérivés disubstitués de l'oxadiazole-1, 2, 4, qui en proviennent par cyclisation, ont été enregistrés à l'état solide et dans différents solvants ($CHBr_3$, CCl_4, CH_3CN). Les bandes attribuables aux vibrations de valence ν_{NH} (amine et amide), $\nu_{C=O}$ (ester et amide I), $\nu_{C=N}$, et aux vibrations de déformation δ_{NH_2} et δ_{NH} (amide II) ont été identifiées.

On a décrit, dans des Notes précédentes [(1), (2)], les acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes (I) et les (acylamino-2 éthyl)-3 aryl (ou alcoyl)-5 oxadiazoles-1, 2, 4 (II)





($R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5, $C_6H_5CH=CH$).

Les différents groupements fonctionnels de ces molécules donnent lieu à des bandes d'absorption difficiles à attribuer sans ambiguïté. Nous avons essayé de lever celle-ci en utilisant les effets de solvants.

Acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes-(I). — *a. Région de* 3 200-3 500 cm⁻¹. — Le spectre des solides montre des bandes dues aux vibrations de valence des groupements NH et NH_2, manifestement associés, autour de 3 300 cm^{-1}.

Ces composés étant insolubles dans le tétrachlorure de carbone, nous avons mesuré les spectres en solution dans le *bromoforme*, bien que ce solvant ait, entre autres inconvénients, celui de réagir sur les produits étudiés (les spectres doivent être enregistrés immédiatement après la préparation des solutions).

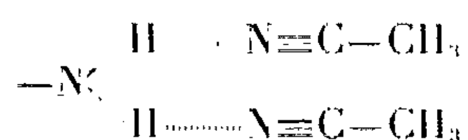
On observe trois bandes de valence NH à fréquence plus élevée que dans le solide. Deux bandes à 3 520 et 3 410 cm^{-1} correspondent au doublet NH_2 des amidoximes (3). Leurs fréquences obéissent non à la relation de Bellamy (4), mais à celle de Puranik (5) :

$$\nu_{NH_2\,sym} = 1,1214\,\nu_{NH_2\,anti} - 542,5$$

généralement suivie par les amides.

Cette interprétation indiquerait que le groupement NH_2, dans les composés (I), se rapproche plus de celui des amides que de celui des amines, ce qui paraît assez satisfaisant. La bande à 3 440 cm^{-1} est due à la vibration de valence ν_{NH} du groupement amidique (6).

En solution dans *l'acétonitrile*, on observe seulement deux bandes à 3 490 et 3 380 cm^{-1}. Ce sont les bandes de valence ν_{NH_2} du groupement amidoxime, abaissées par liaison hydrogène avec l'acétonitrile. La relation de Puranik étant encore vérifiée, il semblerait que le groupement NH_2 soit engagé dans deux liaisons du type :



La bande à 3 380 cm^{-1} est nettement plus intense que celle à 3 490 cm^{-1}, alors qu'on s'attendrait à deux bandes d'intensité voisine comme pour le groupement NH_2 des esters d'amidoximes (3). On peut penser qu'on observe à 3 380 cm^{-1} deux bandes superposées : la bande $\nu_{NH_2, sym}$ et la bande de vibration de valence du groupement NH amidique. L'abaissement, par liaison hydrogène, pour le NH amidique est plus grand que pour le groupement NH_2, signe qu'il est peut-être plus « acide » [(7), (8)].

b. Région de 1700-1500 cm^{-1}. — On observe dans cette région :

— pour les solides des bandes à 1730, 1650 (complexe) et 1550 cm^{-1} (complexe);

— pour les solutions dans le bromoforme, des bandes à 1750, 1655, 1645, 1585 et 1515 cm^{-1};

— pour les solutions dans l'acétonitrile, des bandes à 1755, 1670, 1645 et 1600 cm^{-1}.

Cette analyse suggère l'interprétation suivante :

— Les bandes à 1750-1755 et 1645 cm^{-1} ont pratiquement la même position spectrale dans les deux solvants et nous pouvons les attribuer respectivement aux bandes de valence $\nu_{C=O}$ (ester) et $\nu_{C=N}$ [(3), (9)].

— La bande à 1670 cm^{-1} dans l'acétonitrile est à 1655 cm^{-1} dans le bromoforme et correspond à la bande de valence $\nu_{C=O}$ (amide I), encore associée dans ce dernier solvant (6).

— Les bandes à 1585 et 1515 cm^{-1}, en solution dans le bromoforme, sont dues, la première à la vibration de déformation δ_{NH_2}, la seconde au mode δ_{NH} (amide II) (6). Dans l'acétonitrile les liaisons hydrogène nous empêchent de voir nettement les bandes de déformation; nous constatons seulement que la bande de déformation δ_{NH_2} est déplacée vers les hautes fréquences (15 à 20 cm^{-1} par rapport au bromoforme).

(Acylamino-2 éthyl)-3 aryl (ou alcoyl)-5 oxadiazoles-1, 2, 4-(II). — L'étude infrarouge a été faite à l'état solide et en solution dans le tétrachlorure de carbone, le bromoforme, l'acétonitrile.

a. Région de 3 200-3 500 cm^{-1}. — On observe la bande de valence NH du groupement amidique à 3440 cm^{-1} dans le bromoforme et le tétrachlorure de carbone; la fréquence s'abaisse dans l'acétonitrile de 50 cm^{-1}.

Nous retrouvons les fréquences observées pour les acylamino-3 (O-acyl) propanamidoximes.

b. Région de 1750-1500 cm^{-1}. — Il apparaît trois bandes communes à tous les spectres :

— pour les solides à 1650, 1580 et 1550 cm^{-1};

— pour les solutions dans le bromoforme à 1665, 1580 et 1515 cm^{-1};

— pour les solutions dans l'acétonitrile à 1670, 1580 et 1530 cm^{-1}.

Si nous comparons ces fréquences à celles qui s'observent dans les composés précédents, nous constatons que la bande de vibration de valence $\nu_{C=O}$ (ester) a disparu, et que la fréquence de la vibration de valence $\nu_{C=O}$ (amide I) est pratiquement inchangée. En solution dans le tétrachlorure de carbone, la fréquence de cette bande monte à 1690 cm^{-1} [(6), (10)].

A 1580 et 1515 cm^{-1} apparaissent les deux bandes dues aux vibrations de valence des deux groupements C=N du cycle oxadiazole (9). La plus basse masque la bande de déformation δ_{NH}. En effet, quand on passe du bromoforme à l'acétonitrile, la bande à 1580 cm^{-1} ne se déplace pas, mais la fréquence de celle à 1515 cm^{-1} s'élève de 15 cm^{-1} et s'élargit, la hauteur relative des deux maximums se trouvant inversée; ce résultat proviendrait de l'effet de l'association NH ···N≡C—CH_3 sur la composante δ_{NH} de la bande complexe.

Entre 800 et 900 cm^{-1}, on trouve dans les spectres des deux séries de composés, une bande qui peut être due à la vibration de valence du groupement N—O (9).

Les spectres ont été enregistrés entre 600 et 4 000 cm^{-1} à l'état solide (dispersé dans le bromure de potassium) au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 à prisme de chlorure de sodium. L'étude en solution a été faite au moyen de spectrographes modèles 125 à réseau et 112 à prisme de fluorure de lithium.

(1) H. Gonçalves et F. Mathis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3056.
(2) H. Gonçalves et J. Barrans, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3507.
(3) J. Barrans, *Thèse, Ann. Fac. Sc. Toulouse*, XXV, 1961, p. 8 (imprimé en 1963).
(4) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *Spect. Acta*, 9, 1957, p. 341.
(5) P. G. Puranik et K. Venkata Ramiah, *Nature*, 191, 1961, p. 796.
(6) H. Laetaw Jr et A. H. Gropp, *J. chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1621.
(7) A. W. Baker et A. T. Shulgin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1523.
(8) A. W. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5358.
(9) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, New York, John Wiley and Sons, 1960, p. 205 et 217.
(10) N. Jones et C. Sandorfy, *Technique of organic chemistry*, IX, *Chemical applications of Spectroscopy*, Arnold Weissberger, New York, 1956, p. 522.

(Laboratoire de Chimie physique II, C. N. R. S., Faculté des Sciences de Toulouse.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution de la spectroscopie d'absorption infrarouge à l'étude de quelques germanates préparés par voie sèche.* Note de M. **Jean-Pierre Labbé**, présentée par M. Jean Lecomte.

Résumé d'une étude sur la structure des divers germanates obtenus à haute température à partir de l'oxyde GeO_2. Par analogie avec les silicates, on peut, dès maintenant, espérer pouvoir classer les germanates connus en familles cohérentes, compte tenu des deux coordinences possibles pour le germanium.

Différents germanates peuvent se préparer avec la réaction à haute température (800-1200°C) du mélange stœchiométrique convenable de l'oxyde GeO_2 (forme « quartz » soluble) et des oxydes ou carbonates métalliques, selon les données de la littérature, ainsi que la thermolyse d'une phase de voie humide. Nous avons obtenu de cette manière les germanates suivants :

$M^{IV}GeO_4$ (M = Zr, Ce, Hf, Th);
$M^{II}_2GeO_4$ (M = Sr, Ba);
$M^{III}_2Ge_2O_7$ (M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm);
$M^{II}GeO_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb);
$M^{II}Ge_4O_9$ (M = Sr, Ba);
$M^{I}_2Ge_4O_9$ (M = Rb, Tl);
$M^{I}_4Ge_9O_{20}$ (M = Li, Na, K);
$M^{III}_2GeO_5$ (M = Y, La, Pr, Nd, Sm);
La_2MgGeO_6; $LiCrGeO_4$.

Les spectres infrarouges correspondent au domaine 2 000-200 cm^{-1} et l'interprétation des bandes observées fera l'objet d'une autre publication. Ils permettent, en accord avec les résultats radiocristallographiques, d'établir une classification fondée, comme pour les silicates, sur une polymérisation croissante des tétraèdres GeO_4. On distingue ainsi :

1° Les *nésogermanates*, dont la structure renferme des groupements GeO_4^{4-} « isolés », c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'atome d'oxygène commun à deux tétraèdres; ce sont les orthogermanates.

2° Les *sorogermanates*, constitués par groupement de deux tétraèdres reliés par un « pont » d'oxygène. On les appelle encore pyrogermanates et ils contiennent l'ensemble $Ge_2O_7^{6-}$.

3° Les *cyclogermanates*, dans lesquels plusieurs tétraèdres sont réunis en anneaux tels que $Ge_3O_9^{6-}$, par exemple.

4° Les *inogermanates*, où apparaissent des chaînes formées de tétraèdres liés par deux sommets. On obtient alors la composition d'un métagermanate GeO_3^{2-}, sauf dans le cas où plusieurs chaînes se trouvent accolées pour former des rubans.

5° Les *phyllogermanates* ou germanates lamellaires, dans lesquels on distingue un réseau de tétraèdres à bases coplanaires et enchaînés par trois sommets, ce qui conduit à la composition globale $Ge_4O_{10}^{4-}$.

6° Les *tectogermanates*, constitués par un réseau tridimensionnel, où les tétraèdres mettent en commun tous leurs atomes d'oxygène comme c'est le cas pour l'oxyde GeO_2 lui-même.

Les germanates, que nous avons préparés par voie sèche, représentent tous les types caractéristiques, sauf les phyllogermanates, qui s'obtiennent par synthèse hydrothermale. Notons que l'analogie, entre le silicium et le germanium, s'arrète là, et qu'on ne peut pas calquer simplement l'interprétation des spectres infrarouges des germanates sur celle des silicates correspondants pour deux raisons principales.

a. On a, d'une part, remarqué que les spectres de composés, qui renferment un ion du type X_2O_7 possédant la symétrie C_{2v}, peuvent s'interpréter en première approximation dans la région des vibrations de valence, en considérant deux pyramides XO_3, dont les fréquences sont indépendantes de celles du pont d'oxygène qui les relie. Les cyclogermanates et les inogermanates présentent une configuration semblable avec un pont d'oxygène et des « pyramides » du type XO_2. Dans ces conditions, ils doivent avoir, avec les sorogermanates $Ge_2O_7^{6-}$ quatre groupes de fréquences analogues que nous noterons :

$$\nu_s(^-O-Ge-O^-),\quad \nu_{as}(^-O-Ge-O^-),\quad \nu_s(Ge-O-Ge),\quad \nu_{as}(Ge-O-Ge).$$

La position relative de ces vibrations peut se déduire de l'étude générale des composés renfermant le groupement X_2O_7, où l'élément X possède la valence 6 (S, Cr, Mo, W), puis la valence 5 (P, V, As). En réunissant sur un même graphique les nombres d'onde tirés d'une étude récente de T. Dupuis et M. Viltange (1), on constate une inversion des fréquences symétrique et antisymétrique des pyramides XO_3 et l'on a $\nu_s > \nu_{as}$, quand X est un élément lourd, le contraire ayant lieu pour un élément léger. L'extrapolation au cas du germanium permet de prévoir une inversion analogue par rapport au silicium, et l'on a par conséquent $\nu_s(^-O-Ge-O^-) > \nu_{as}(^-O-Ge-O^-)$. D'autres considérations, en particulier l'attribution du mode $\nu_s(Ge-O-Ge)$ à la vibration de valence de plus basse fréquence, nous ont amené à adopter pour les nombres d'onde l'ordre suivant :

$$\nu_s(^-O-Ge-O^-) > \nu_{as}(Ge-O-Ge) > \nu_{as}(^-O-Ge-O^-) > \nu_s(Ge-O-Ge).$$

b. Notons, d'autre part, une seconde différence entre silicates et germanates, due à l'intervention assez fréquente de l'indice de coordination 6 pour le germanium. La spectrométrie d'absorption infrarouge a permis de déceler cette coordinence dans l'oxyde GeO_2 insoluble (forme « rutile ») (2) ainsi que dans le spinelle $LiCrGeO_4$ (3) et le

composé GeP_2O_7 [1]. Nos propres données confirment ces résultats, et s'accordent avec la présence d'octaèdres GeO_6 dans la structure de certains germanates, en particulier les zéolites $M^I_3HGe_7O_{16}$, $4H_2O$ de Nowotny [5]; la vibration antisymétrique de valence de GeO_6, située à 725 cm^{-1} dans l'oxyde où les octaèdres forment un réseau tridimensionnel, se trouve normalement à des fréquences inférieures (500-600 cm^{-1}) dans ces composés; ce même domaine d'absorption existe également chez les ennéagermanates, tels que $Na_4Ge_9O_{20}$, et le spectre infrarouge confirme alors les résultats de la radiocristallographie en décelant des octaèdres GeO_6, avec également les fréquences caractéristiques de chaînes infinies de tétraèdres GeO_4 liés par deux sommets [6].

Nous avons enfin observé, chez les tétragermanates $Ge_4O_9^{2-}$, des bandes vers 500-600 cm^{-1}, qui nous ont permis d'envisager encore la présence de germanium hexacoordonné à l'oxygène. Le reste du spectre est analogue à celui des cyclogermanates connus, si bien qu'on peut vraisemblablement écrire ces composés $Ge(Ge_3O_9)^{2-}$.

Le germanium est donc susceptible de présenter, dans les germanates, les deux coordinences 4 et 6, parfois simultanément. Le spectre infrarouge rend compte des diverses structures résultant d'une polymérisation variable des tétraèdres GeO_4; il permet aussi de déceler la présence d'octaèdres GeO_6, que nous nous attendons à rencontrer chez certains germanates préparés par voie humide: nous avons, en effet, constaté que les zéolites de Nowotny échangeaient leur cation monovalent, non seulement avec certains cations bivalents tels que Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} [7], mais encore avec tous ceux que nous avons essayés (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}). Le spectre infrarouge de ces corps est en cours d'étude; il sera comparé, compte tenu des résultats analytiques, avec celui des zéolites alcalins, dans lesquels la présence d'octaèdres GeO_6 a été établie par radiocristallographie, et confirmée par nous au moyen du spectre infrarouge.

(1) T. Dupuis et M. Viltange, *Mikrochim. Acta*, n° 2, 1963, p. 232.
(2) E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg, C. E. Weir et E. N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, n° 1, 1958, p. 61.
(3) P. Tarte, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 228.
(4) J. Lecomte, A. Boullé, C. Dorémieux-Morin et B. Lelong, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 131.
(5) H. Nowotny et A. Wittmann, 16e *Congrès de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957.
(6) N. Ingri et G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.*, 17, n° 3, 1963, p. 617.
(7) G. Eulenberger, H. Nowotny et A. Wittmann, *Monatsh.*, 92, 1961, p. 949.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques, École Nationale Supérieure de Chimie,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Effet de solvant sur la vibration de valence du groupement NH de quelques N-alkylanilines*. Note (*) de Mme **Annette Perrier-Datin**, M. **Pierre Saumagne** et Mlle **Marie-Louise Josien**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de recherches sur le rôle « donneur » et « accepteur » de proton, concernant des molécules contenant les groupements NH_2 et NH [([10]), ([11]), ([13]), ([15]), ([16])], nous avons étudié les N-méthyl (I), N-éthyl (II), N-isopropyl (III) et N-tertiobutylaniline (IV), par spectroscopie infrarouge.

L'hypothèse de l'autoassociation de la N-méthylaniline a déjà été envisagée ([18]); en particulier, deux études effectuées par R. M. N. [([6]), ([17])] ont abouti à des conclusions contradictoires. Une étude plus approfondie de ce problème a été reprise récemment par la même technique. Un déplacement significatif, vers les champs forts, du « shift » interne δ_{NH}-δ_{CH_3} de la N-méthylaniline se manifeste lorsqu'on passe du produit pur à la solution infiniment diluée dans CCl_4; sans négliger les autres facteurs qui peuvent contribuer à ce déplacement [effet d'anisotropie, effet de solvant ([12])], les résultats obtenus sont en faveur d'une faible autoassociation de la N-méthylaniline ([1]). Cette autoassociation est démontrée par l'évolution de la forme de la bande d'absorption ν(NH) en fonction de la concentration (*fig.* 1B); l'influence d'un abaissement de température

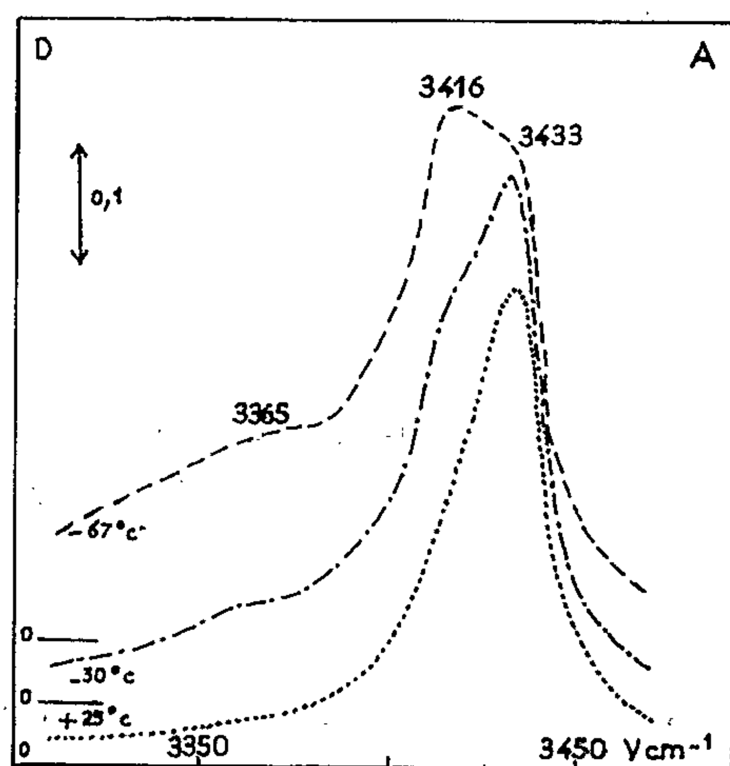


Fig. 1 A.

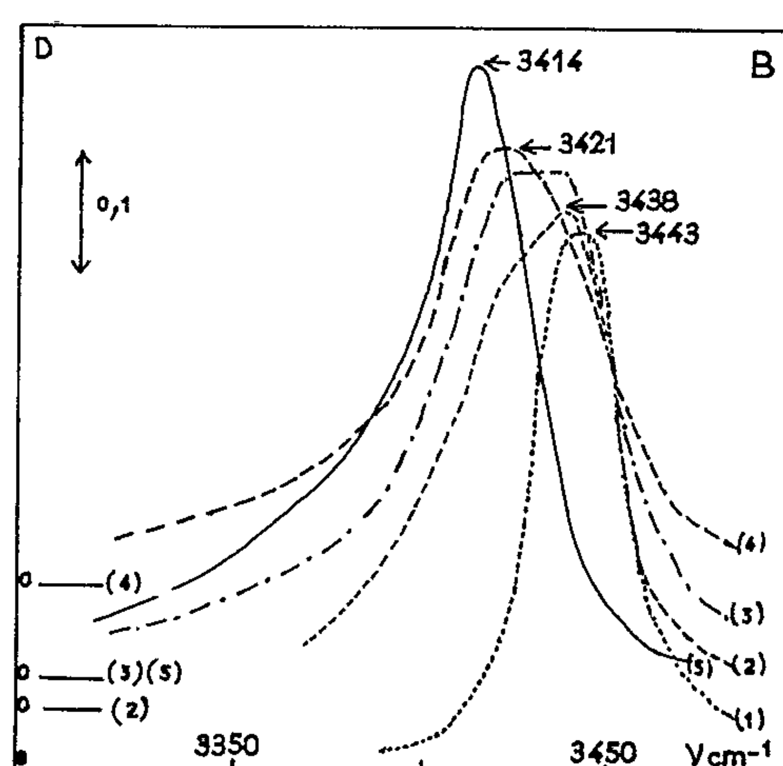


Fig. 1 B.

Fig. 1 A. — Spectre de vibration de valence ν(NH) de la N-méthylaniline (0,89 M/l) dans le sulfure de carbone à différentes températures.
Épaisseur de cellule : 0,075 mm.
Spectromètre Perkin-Elmer, modèle 421 à prisme et réseau.

Fig. 1 B. — Spectre de vibration de valence ν(NH) de la N-méthylaniline dans le tétrachlorure de carbone à différentes concentrations (produit $c \times l$ constant).
(1) 10^{-2} M/l; (2) 1,51 M/l; (3) 2,03 M/l; (4) 3,01 M/l; (5) liquide pur (film).
Spectromètre Beckmann I. R. 7 à prisme NaCl et réseau.

sur le spectre d'absorption d'une solution, environ 1 mole/l (*fig.* 1 A), la confirme. Il n'est pas encore possible d'attribuer les différents sous-maximums observés. Dans le cas de la N-isopropylaniline, les modifications de la forme de la bande ν(NH) avec la dilution sont analogues à celles observées pour (I).

La figure 2A permet de comparer les spectres de solutions très diluées de la néopentylaniline (V) ([5]) et de la N-tertiobutylaniline dans le tétra-

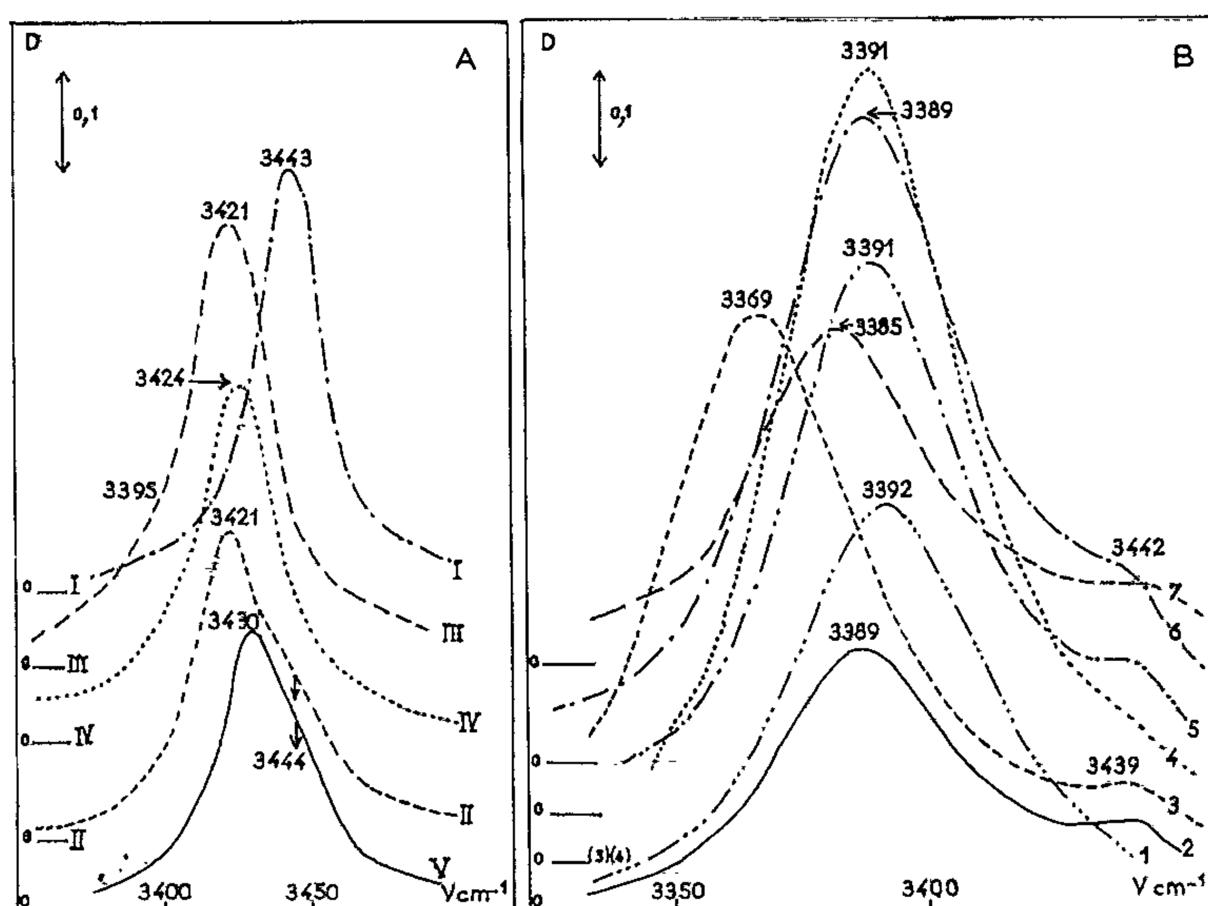


Fig. 2 A. Fig. 2 B.

Fig. 2 A. — Spectre de vibration de valence ν(NH) de quelques N-alkylanilines [(I), (II), (III), (IV), (V)] en solution dans le tétrachlorure de carbone. Concentration : 0,1 M/l pour (I), (II), (III), (IV); 0,23 M/l pour (V). Épaisseur : 1 mm pour (I) et (II), 2 mm pour (III) et (IV), 0,400 mm pour (V).

Fig. 2 B. — Massif d'absorption ν(NH) de la N-méthylaniline en solution dans différents éthers.
(1) dans le dioxane; (2) oxyde dibutylique; (3) eucalyptol; (4) oxyde diéthylique; (5) oxyde dipropylique; (6) éthoxybutane; (7) éther diisopropylique.
Concentration 0,1 M/l; épaisseur des cellules utilisées : 0,100 mm (2); 0,200 mm (1), (7); 0,350 mm (3); 0,500 mm (4), (5), (6). Spectromètre Beckman I. R. 7, prisme NaCl et réseau.

chlorure de carbone (IV) à ceux de (I), (II), (III) ([14]). La bande ν(NH) de la néopentylaniline comme celle des composés (II) et (III) est dissymétrique, ce qui s'explique par l'existence d'isomères de rotation ([14]). Pour (I) et (IV), la bande est symétrique, mais la fréquence du maximum de (IV) est plus élevée que celle prévue par la théorie de Oki ([14]).

Le tableau donne l'ensemble des fréquences ν(NH) mesurées à l'aide de solutions suffisamment diluées pour que l'autoassociation y soit négligeable. Nos mesures sont généralement en accord avec les quelques valeurs relevées par Dodd et Stephenson ([4]), Cutmore et Hallam ([2]) et

Lauransan [(10), (11)]. Par contre les fréquences données par Jatkar et Mukhedkar (7) sont systématiquement 35 cm^{-1} trop basses.

Avec les solvants fortement accepteurs de proton, tels que le diméthylsulfoxyde, la bande observée correspond à la formation d'un complexe

Fréquences ν (NH) *de N-alkylanilines en solution à* 0,1 M/l.

N°	Solvant.	(I) N-méthyl.	(II) N-éthyl.	(III) N-isopropyl.	(IV) N-tertiobutyl.
	Vapeur (190° C)	3 455 (*)	–	–	–
1.	Hexane	3 446	3 423	3 422	3 424
2.	Cyclohexane	3 444	–	–	–
3.	CCl_4	3 443	(3 445) 3 421	3 421 (3 395)	3 424
4.	CS_2	3 434	–	–	–
5.	CH_2Cl_2	3 434	3 417	–	–
6.	CH_2Br_2	3 426	–	–	–
7.	Chlorocyclohexane	3 431	3 414	–	–
8.	Bromocyclohexane	3 426	–	–	–
9.	Benzène	3 429	3 413	–	–
10.	Chlorobenzène	3 435	–	–	–
11.	Mésitylène	3 419	–	–	–
12.	Acétonitrile	3 413	3 396	3 391	3 399
13.	Dioxane	3 392	3 377	3 371	3 380
14.	Oxyde diéthylique	3 391	–	–	–
15.	» dibutylique	(3 442) 3 389	–	–	–
16.	» dipropylique	(3 442) 3 391	–	–	–
17.	» diisopropylique	(3 442) 3 385	–	–	–
18.	Eucalyptol	(3 439) 3 369	(3 419) 3 364	(3 419) 3 359	(3 419) 3 373
19.	Diméthylsulfoxyde	3 333	–	–	–
	(Dans CCl_4 80 %)	(3 440) 3 344	(3 419) 3 334	(3 418) 3 329	(3 420) 3 344
20.	Pyridine	3 320	3 310	3 303	3 326
21.	Triéthylamine	(3 442) 3 299	–	–	–
22.	Liquide pur	3 414	3 402	3 402	3 407
23.	Chloroforme	3 445 (3 417)	3 424 (3 395)	–	–
24.	Bromoforme	3 435 (3 410)	3 417 (3 389)	–	–

Fréquences mesurées à ± 1 cm^{-1} avec un spectromètre Beckmann I. R. 7, à prisme de NaCl et réseau. Fente spectrale : 2 cm^{-1}.

(*) Fréquence mesurée à ± 3 cm^{-1}, avec un spectromètre P. E. 421, à prisme et réseau.

Les valeurs ( ) correspondent à des épaulements.

moléculaire soluté-solvant, ce qu'on peut vérifier par la méthode des solvants mixtes (8). L'encombrement stérique croissant de l'oxyde d'éthyle à l'oxyde d'isopropyle se traduit par l'existence d'un sous-maximum correspondant à des molécules libres (*fig.* 2B, courbes 4, 5, 6, 2 et 7). Nous ne pensons pas qu'on puisse retenir l'hypothèse d'interactions spécifiques avec la chaîne aliphatique (2). Dans le chloroforme [(10), (11)] et le bromoforme, solvants donneurs de proton, on observe un dédoublement de la bande NH; celle d'intensité maximale correspond aux molécules libres.

A l'aide des fréquences consignées dans le tableau, on obtient, ainsi que l'ont déjà noté Dodd et Stephenson (4), un graphique Kirkwood-Bauer-

Magat analogue à celui du pyrrole sauf en ce qui concerne $CHCl_3$ et $CHBr_3$. En particulier, la position des bandes dans les chloro et bromocyclohexane confirme le caractère accepteur de ces molécules [8] contrairement à ce qu'avait cru remarquer Jatkar [7].

La figure 3 montre que les abaissements relatifs de fréquence ν(NH) de la N-méthylaniline sont environ trois fois plus petits que ceux du

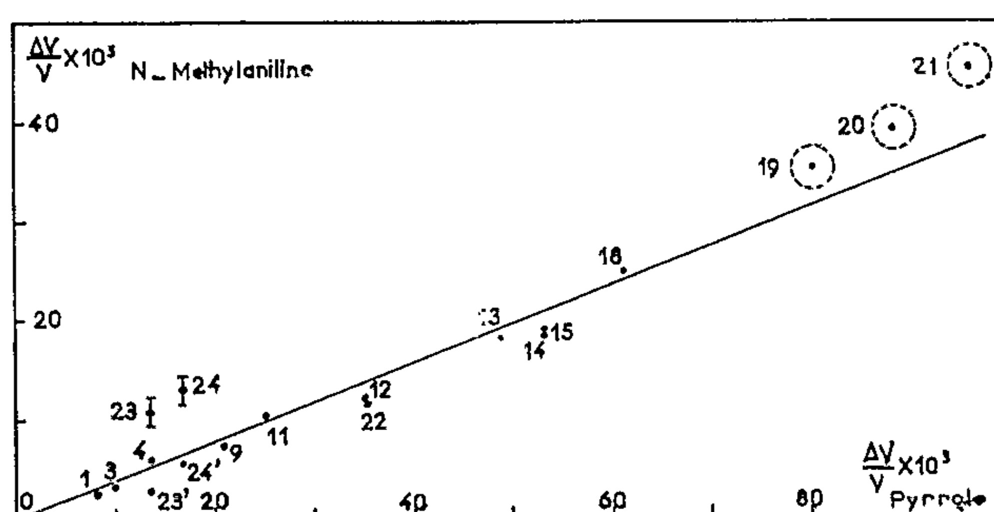


Fig. 3. — Comparaison des abaissements relatifs de fréquence de la vibration de valence ν(NH) du pyrrole et de la N-méthylaniline dans différents solvants.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}}.$$

Les numéros correspondent à la numérotation des solvants sur le tableau.

pyrrole [4]; on peut noter cependant que les points correspondant au diméthylsufoxyde, à la pyridine et à la triéthylamine s'écartent nettement de la droite moyenne. Il n'y a donc pas possibilité [9] d'utiliser de telles droites comme mesure de la basicité intrinsèque [[2], [3]].

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) M. T. Chenon et N. Lumbroso, Communication privée.
(2) E. A. Cutmore et H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 40-47.
(3) L. Denolin, Dewaersegger et G. Van Binst, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71, 1962, p. 615-622.
(4) R. E. Dodd et G. W. Stephenson, *Hydrogen bonding*, Congrès de Ljubljana, 1957, Pergamon Press, p. 177-182.
(5) S. Gaspard, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1964.
(6) C. Giessner-Prettre, *Thèse*, Paris, 1963.
(7) S. K. K. Jatkar, V. S. Jatkar et A. J. Mukhedkar, *J. Indian Chem. Soc.*, 40, 1963, p. 715-720.
(8) M.-L. Josien, *Pure Appl. Chem.*, 4, 1962, p. 33-59.
(9) M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 245-256.
(10) J. Lauransan, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(11) J. Lauransan, P. Pineau et M.-L. Josien, *Ann. Chim.* (sous presse).
(12) N. Lumbroso, T. K. Wu et B. P. Dailey, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2469-2473.
(13) A. Marchand, M. T. Forel et J. Valade, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3870.
(14) M. Oki et K. Mutai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1960, p. 784-789.
(15) Pham Van Huong, J. Lascombe et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 694-704.
(16) M. Rey-Lafon, J. Lascombe et M.-L. Josien, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 493-502.
(17) W. B. Smith, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4641-4643.
(18) K. B. Whetsel et J. H. Lady, Communication privée.

(*Laboratoire de Recherches de Spectrochimie moléculaire, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de la variation, avec la température, du paramètre d'ordre à longue distance de la forme ordonnée quadratique I d'un alliage or-cuivre de composition stœchiométrique* AuCu. Note de M. **Michel Gantois**, présentée par M. Jean Laval.

Les variations, en fonction de la température, du degré d'ordre à grande distance dans l'alliage or-cuivre de composition équiatomique AuCu, ont été étudiées entre 150 et 376°C. Les valeurs du degré d'ordre ont été déterminées à partir de rapports d'intensité voisins de 1 pour lesquels la correction d'extinction est pratiquement négligeable. Elles sont en excellent accord avec les résultats des mesures calorimétriques de R. L. Orr (3).

Un alliage, de composition stœchiométrique AuCu, élaboré par la méthode décrite dans une Note précédente (1) est réduit en fine limaille. La fraction de cette limaille dont les grains ont au maximum 35 μ nous a permis de préparer un échantillon fritté par compression de $20 \times 20 \times 1,5$ mm^3. Une mesure de paramètre à $\pm 5.10^{-4}$ Å près effectuée dans l'état désordonné nous a permis de vérifier la composition de cet alliage. Les traitements thermiques ont été conduits en atmosphère d'hydrogène dans un four vertical permettant une régulation à mieux que $\pm$ 0,25°C. L'échantillon, en étroit contact avec le couple de mesure de température pendant toute la durée du traitement thermique, peut être rapidement trempé dans un bac solidaire du four.

La détermination du paramètre d'ordre à grande distance S se fait, par mesure du rapport des intensités de différents couples de raies formés d'une raie de surstructure et d'une raie fondamentale, à l'aide d'un goniomètre à compteur semi-proportionnel muni d'un numérateur. Avec ce montage le rapport des intensités s'écrit :

$$\frac{I_{ss}}{I_F} = \frac{\left[\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\, n\, \exp.-2M\,(f_{Au}-f_{Cu})^2 S^2\right]_{ss}}{\left[\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\, n\, \exp.-2M\,(f_{Au}+f_{Cu})^2\right]_F},$$

θ est l'angle de Bragg de la réflexion considérée;
θ_m l'angle de réflexion sur le monochromateur;
n le facteur de multiplicité de la réflexion considérée;
f le facteur de diffusion atomique de chaque atome obtenu à partir de la valeur donnée par la méthode de Thomas-Fermi corrigée de l'effet de dispersion;
$M = (8\pi^2/3\lambda^2)\sin^2\theta\overline{u}^2$ le facteur de température; $\overline{u}^2$ a été déterminé en mesurant le rapport d'intensités de deux raies fondamentales convenablement choisies. Nous avons trouvé $\overline{u}^2 = 0,019$.

L'échantillon a été préparé de telle sorte que les effets d'extinctions primaire et secondaire soient aussi faibles que possible. Ces effets ne peuvent cependant pas être éliminés complètement et sont d'autant plus

importants que les réflexions sont plus intenses. Nous avons constaté expérimentalement que l'erreur commise sur le rapport I_{ss}/I_F, mesuré sur des réflexions ayant des angles de Bragg assez voisins, est d'autant plus

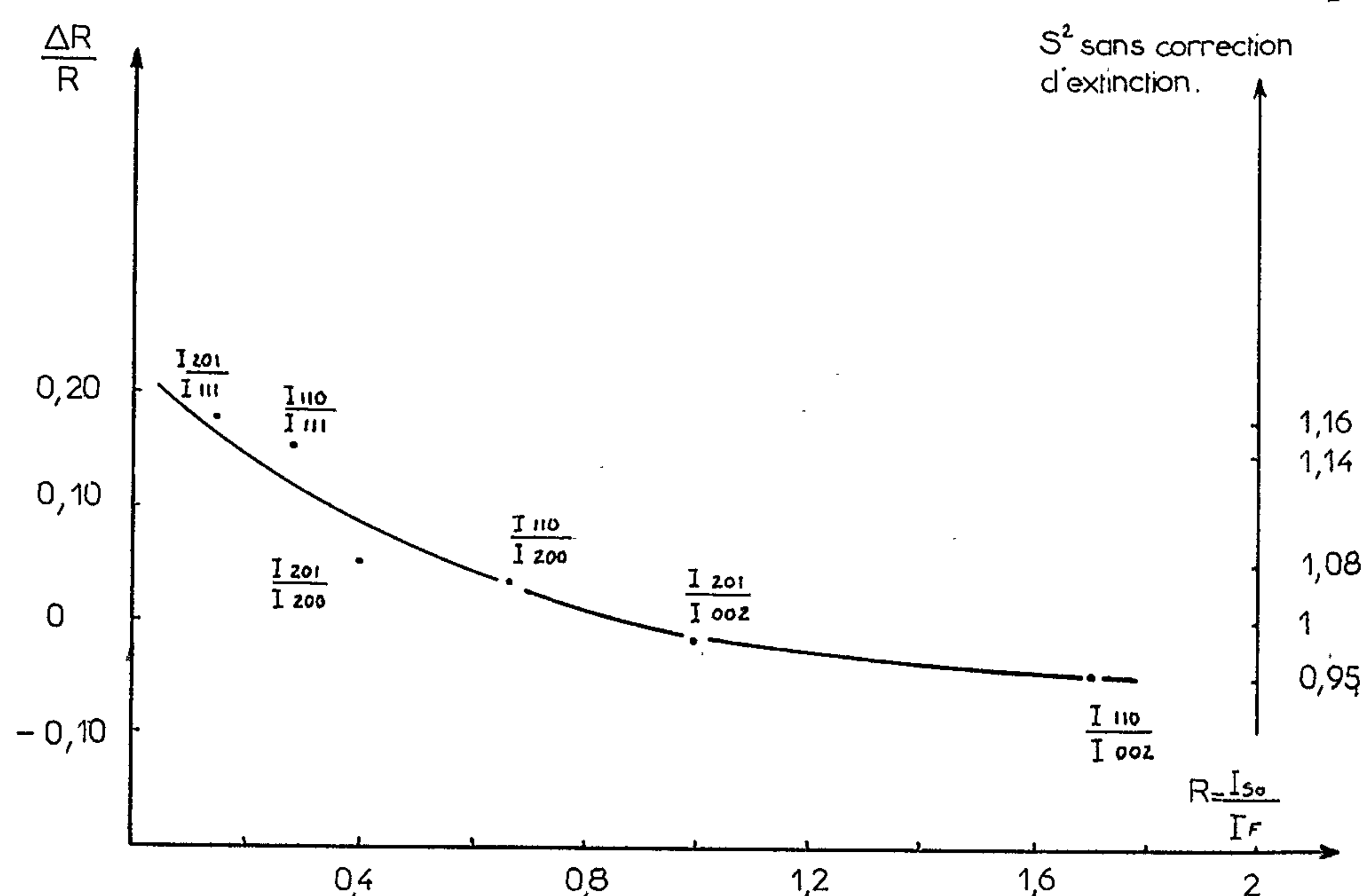


Fig. 1. — Variations à la température de 150°C de l'écart relatif $\Delta R/R = (R_m - R_c)/R_m$ du rapport R_m des intensités mesurées et du rapport R_c des intensités calculées en fonction du rapport mesuré R_m. S représente le degré d'ordre mesuré sans correction d'extinction. A 150°C, on a $S \neq 1$ et $(I_{201}/I_{002})_m \neq 1$.

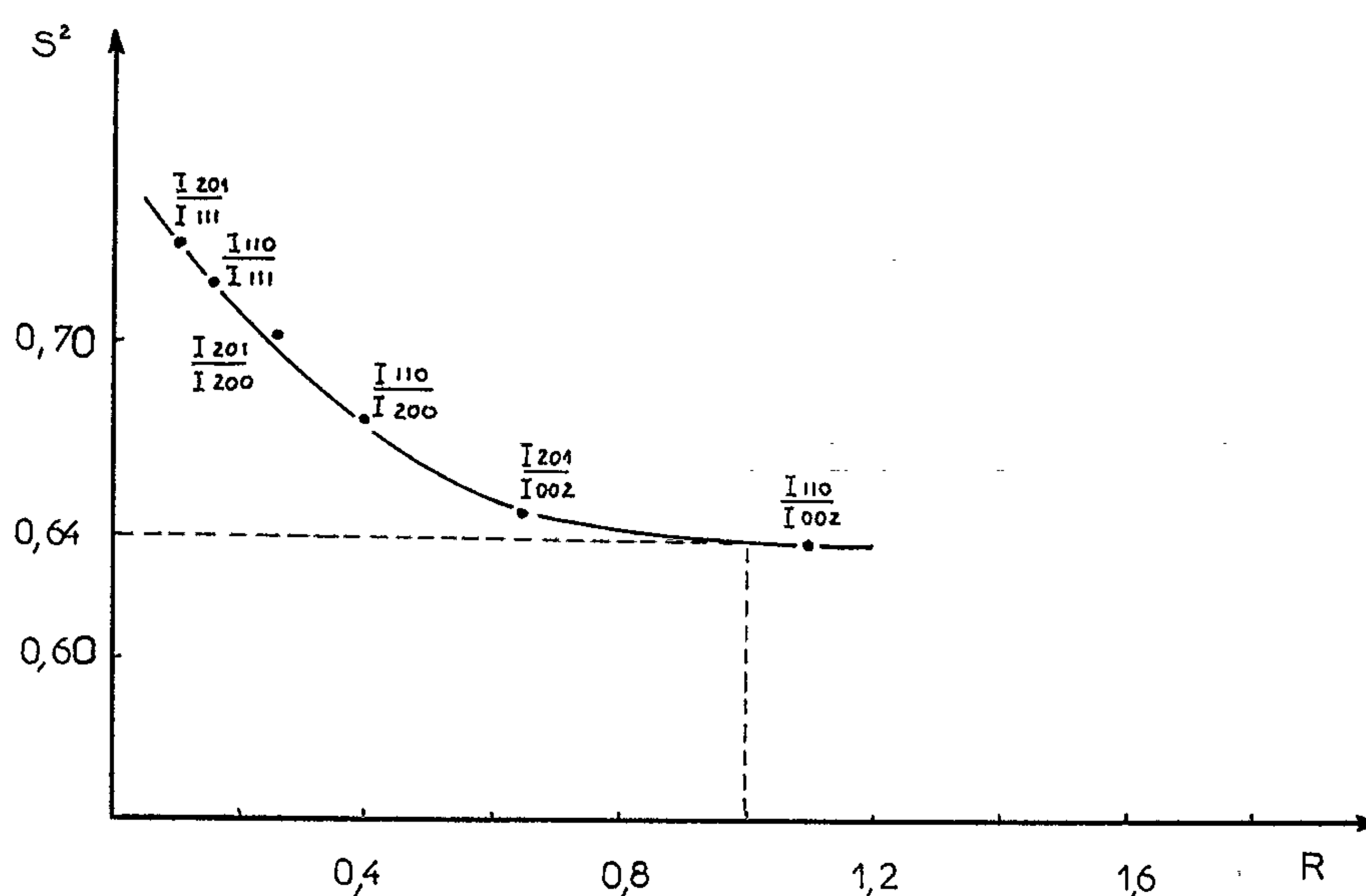


Fig. 2. — Détermination du paramètre d'ordre à grande distance S pour l'alliage de composition équiatomique AuCu. On sait, d'après la figure 1, que la détermination de S doit se faire avec des raies de rapport d'intensités très voisin de 1, soit (110) et (002) ou à la rigueur (201) et (002).

faible que ce rapport est plus voisin de 1. Pour cela nous avons porté sur un diagramme l'écart relatif entre le rapport des intensités calculées et le rapport mesuré en fonction de la valeur de ce rapport dans le cas particulier où $S \simeq 1$ (*fig.* 1). Les valeurs de $\Delta R/R$ ne sont données qu'à titre indicatif car elles dépendent essentiellement de l'état de cristallisation de l'échantillon. Ce résultat expérimental est qualitativement en bon accord avec les connaissances que nous avons des phénomènes d'extinction. En utilisant plusieurs couples de raies de surstructure et de raies fondamentales on peut toujours, dans le cas de mesures faites

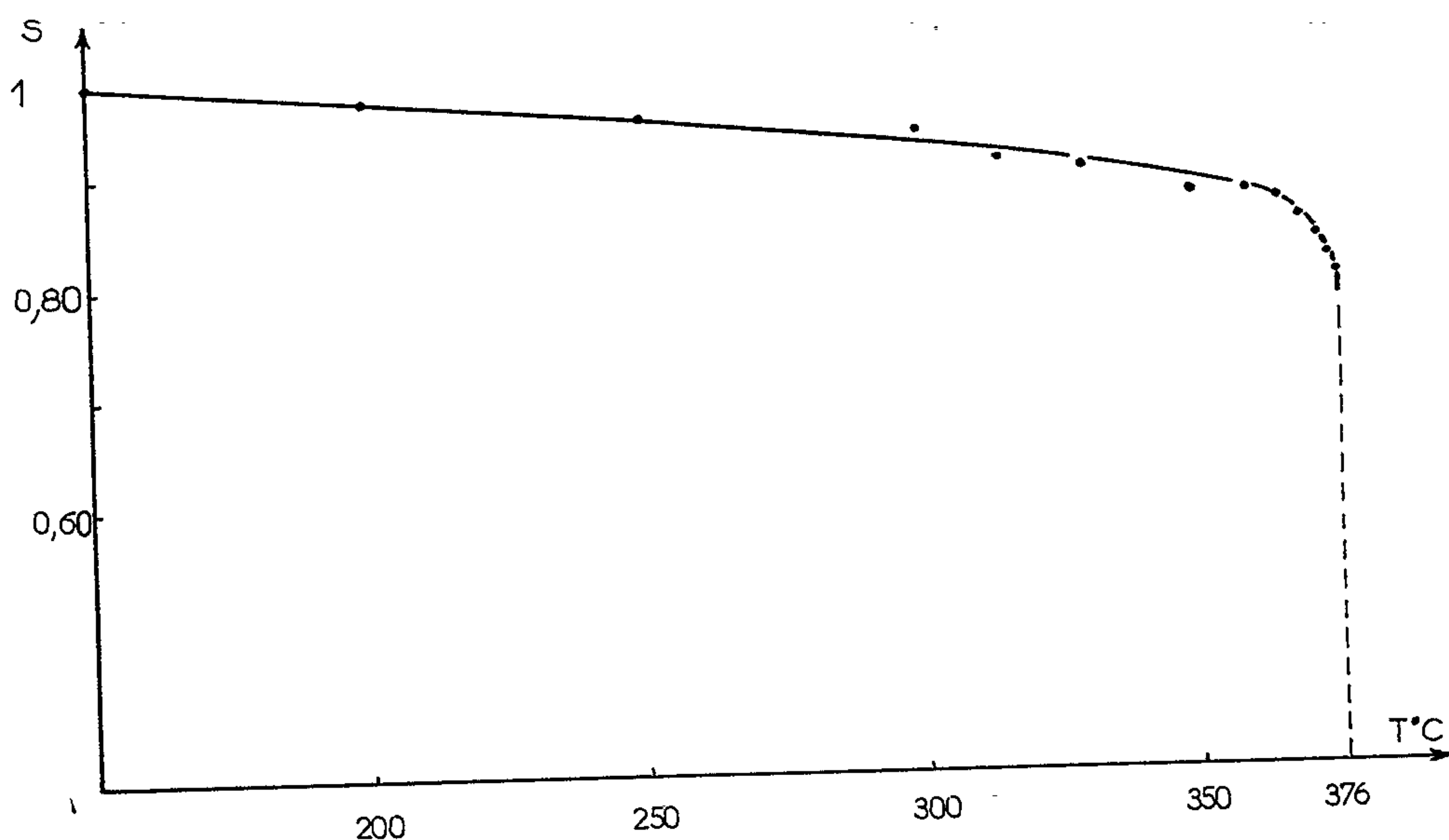


Fig. 3. — Variations du paramètre d'ordre à longue distance S de la phase ordonnée quadratique stœchiométrique AuCuI en fonction de la température d'équilibre.

sur AuCuI, tracer une courbe analogue à la courbe de la figure 1 et avoir ainsi une détermination très précise du paramètre d'ordre à longue distance.

Cette méthode nous a permis d'étudier la variation du paramètre d'ordre à longue distance de la forme ordonnée quadratique I en fonction de la température. Le diagramme (*fig.* 3) montre que ce paramètre varie de la valeur 1 atteinte vers 150°C à la valeur 0,80 atteinte à 376°C. Ces résultats sont en désaccord avec ceux que Roberts [2] a obtenus par la méthode de mesure d'intensité. Cet auteur a enregistré en effet une variation du paramètre d'ordre de 1,00 à 0,97 seulement. Par contre, nos résultats sont en bon accord avec les mesures calorimétriques de R. L. Orr [3] qui a observé, dans ce même domaine de température, une variation de l'énergie de mise en ordre de l'ordre de 40 %. Comme cet auteur, nous pensons que les résultats de Roberts sont entachés d'une erreur par excès qui provient d'une trempe insuffisante de ses échantillons. Nous avons

en effet mis en évidence, dans une Note antérieure (1) l'influence considérable du facteur vitesse de refroidissement sur les valeurs mesurées du paramètre d'ordre. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé des vitesses de refroidissement moyennes comprises entre 250 et 300°C/s (4). Ces vitesses sont très suffisantes : nous avons obtenu en effet les mêmes valeurs du paramètre d'ordre pour des vitesses de refroidissement comprises entre 150 et 300°C/s.

(1) M. Gantois et A. Pianelli, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3995.
(2) Roberts, *Acta Metal.*, 1954, p. 597.
(3) R. L. Orr, J. Luciat-Labry et R. Hultgren, *Acta Metal.*, 1960, p. 431-434.
(4) G. Beck, Communication privée.

(Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., Nancy.)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Anisotropie de l'effet Stark en résonance nucléaire quadripolaire*. Note de MM. **Pierre Cornil** et **Marcel Read**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs étudient, sur des monocristaux de *p*-dichlorobenzène, l'évolution de l'effet Stark en résonance nucléaire quadripolaire en fonction de l'orientation des liaisons chimiques par rapport au champ électrique excitateur. Les résultats obtenus confirment entièrement l'analyse antérieure de la structure des raies en cause dans le cas des échantillons polycristallins.

Récemment, Duchesne, Read et Cornil [1] ont montré que l'action de champs électriques de l'ordre de 50 kV/cm, sur les raies de résonance nucléaire quadripolaire, se manifeste, dans le cas de poudres cristallines, par l'apparition d'une structure caractéristique présentant l'allure d'un doublet dont les composantes sont situées symétriquement par rapport à la raie à champ nul. La mesure du déplacement de fréquence correspondant, par unité de champ électrique, a conduit à la mise en évidence d'une relation simple entre l'effet en cause et la polarisabilité, dans la direction de la liaison chimique portant le noyau résonnant, des molécules constitutives de l'échantillon.

Le but de cette Note est d'approfondir et de compléter les résultats préliminaires, par l'étude du phénomène d'anisotropie auquel on doit s'attendre dans le cas de monocristaux appropriés. Notre choix s'est porté sur le *p*-dichlorobenzène, dont la maille unitaire est constituée de deux molécules coplanaires, avec des axes principaux (Cl—C...C—Cl) faisant entre eux un angle égal à 105° [2]. Les monocristaux, préparés par la méthode du gradient de température, étaient des cylindres de 19 mm de diamètre et de 10 cm de hauteur. Après qu'un effet Zeeman eut permis de déterminer les orientations nécessaires, on a taillé une plaquette de 3,7 mm d'épaisseur et de 10 mm de côté, de telle sorte que les liaisons C—Cl soient respectivement approximativement parallèles, d'une part, et perpendiculaires, d'autre part, à ses grandes faces. Une fois les électrodes appliquées sur celles-ci, le système, amené à la température de l'azote liquide, a été introduit dans la self du super-réacteur. Dès lors, en faisant usage d'un champ magnétique externe, orienté perpendiculairement à la plaquette, on devait s'attendre à observer deux spectres Zeeman, constitués chacun de quatre raies, disposées symétriquement par rapport à la raie à champ magnétique nul (34,7754 MHz) [3], correspondant aux deux directions différentes des liaisons C—Cl. La figure 1, où les couples de raies α_1 et α'_1, d'une part, et α_2 et α'_2, d'autre part, se rapportent respectivement aux liaisons perpendiculaires et quasi parallèles, illustre le résultat obtenu pour un champ magnétique d'une quarantaine d'oersteds (*fig.* 1).

En superposant simultanément le champ électrique extérieur, qui s'élevait en l'occurrence à 24,3 kV/cm, on devait obtenir deux effets Stark différents, manifestant l'anisotropie prévue. La figure 2 représente le spectre obtenu dans ces conditions. On y constate que les raies α_1 et α'_1

α_1 α_2 α'_2 α'_1

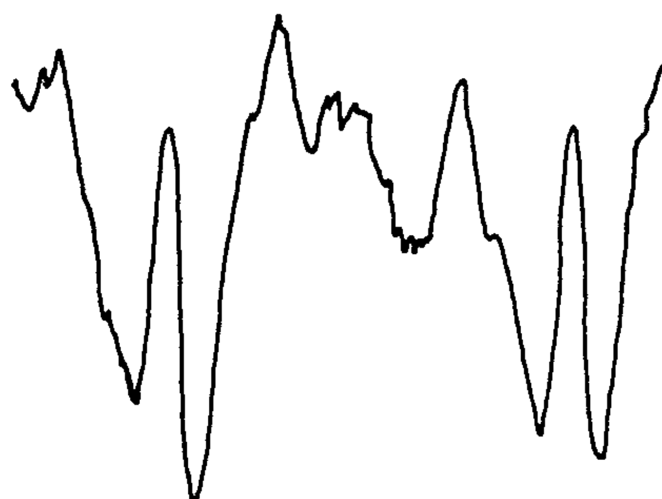


Fig. 1.
H = 39,1 Oe, E = 0 kV/cm.

manifestent un dédoublement, s'élevant à 1,8 kHz, qui provient de ce que chaque molécule, possédant deux liaisons C—Cl antiparallèles, donne lieu, en raison de la dépendance linéaire de l'effet vis-à-vis du champ électrique (¹), à des déplacements opposés. Il est remarquable que la valeur

α_1 α_2 α'_2 α'_1

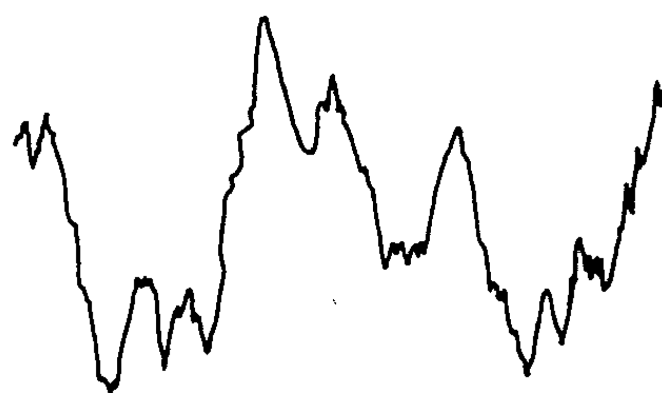


Fig. 2.
H = 39,1 Oe, E = 24,3 kV/cm.

ainsi obtenue apparaisse égale, aux erreurs de mesure près, à celle qui caractérise le spectre Stark de la poudre cristalline (¹).

Ainsi, le modèle, qu'on avait élaboré antérieurement pour rendre compte des structures caractéristiques, se trouve quantitativement vérifié.

Par ailleurs, le fait que α_2 et α'_2 restent apparemment inchangées, est la conséquence immédiate de ce que le coefficient d'asymétrie ne s'élève qu'à 0,08 [5], dans le cristal en cause, car, on sait que, dans ces conditions, la contribution à l'effet, des composantes perpendiculaires du champ électrique, devient négligeable [6].

Pour des coefficients d'asymétrie plus importants, il resterait à considérer l'incidence de ces composantes sur la grandeur des déplacements. En outre, la méthode traitée ici, sous une forme simplifiée, pourra servir de base à l'analyse approfondie de la polarisabilité moléculaire en phase solide. Ces problèmes sont actuellement à l'étude dans notre laboratoire.

(1) J. Duchesne, M. Read et P. Cornil, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1333.
(2) T. P. Das et E. L. Hahn, *Solid State Physics*, Suppl. 1, Academic Press, 1958.
(3) T. Wang, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 566.
(4) N. Blœmbergen, *Science*, 133, 1961, p. 1363.
(5) C. Dean et R. V. Pound, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 195.
(6) J. Armstrong, N. Blœmbergen et D. Gill, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1132.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

RÉACTEURS NUCLÉAIRES. — *Optimalisation de l'empoisonnement xénon par optimalisation de l'incubation ou de la guérison.* Note (*) de MM. **Yoshikumi Shinohara** et **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

Le principe du maximum de Pontryagin associé à quelques considérations physiques permet de trouver le programme d'arrêt optimal de durée minimale reculant le plus possible l'instant de l'empoisonnement ou rapprochant le plus possible l'instant de la guérison.

1. *Rappel.* — Dans une Note précédente (1), on a étudié l'optimalisation de l'empoisonnement xénon, le critère d'optimalisation étant le suivant : une durée de contrôle déterminée T étant admise, trouver le programme d'arrêt optimal, de durée T_c, menant au pic xénon minimal. En réalité le problème a été résolu à l'envers : un pic xénon ayant été fixé, trouver le programme d'arrêt de durée de contrôle minimale.

2. *Définition de l'optimalisation.* — Le but final étant de pouvoir redémarrer, on essaye dans la présente Note de raffiner le critère d'optimalisation, qui sera le suivant : une durée déterminée de contrôle T_c étant admise, trouver le programme d'arrêt optimal, de durée T_c, qui, ou bien recule le plus possible l'instant de l'empoisonnement (maximalisation de l'incubation) ou bien rapproche le plus possible l'instant de la guérison (minimalisation de la guérison). Ici encore, on négligera l'influence du samarium et de la température et l'on admettra des variations de flux instantanées (1).

3. *Équations.* — Les équations liant l'iode et le xénon sont les suivantes :

$$\frac{dX}{dt} = \lambda_1 I + \gamma_2 \Sigma_f \Phi - \lambda_2 X - \sigma_2 \Phi X,$$
$$\frac{dI}{dt} = -\lambda_1 I + \gamma_1 \Sigma_f \Phi,$$

avec : X et I les concentrations xénon et iode, Φ le flux de neutrons thermiques, λ les constantes de temps radioactives, γ les rendements de fission, Σ_f la section efficace de fission du combustible, σ la section efficace de capture par le xénon.

4. *Méthode.* — On commence par rechercher dans le plan (X, I, $\Phi = 0$), le lieu des points initiaux menant en un temps T donné, à un empoisonnement donné, égal ici à la contrainte de réactivité r du réacteur prise légèrement inférieure à la réserve R. Ce lieu est la droite :

$$X = -\alpha\left[1 - e^{-(\lambda_1-\lambda_2)T}\right] I + r e^{\lambda_2 T} \qquad \left(\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}\right).$$

L'enveloppe de cette droite est précisément la courbe de valeurs initiales (X, I) dont le pic est égal à la contrainte r, c'est-à-dire la courbe

$$(X + \alpha I)^{\alpha} = (\alpha I)^{\alpha-1} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{\alpha-1} (r\alpha).$$

Les points situés au-dessus du point de contact de la droite avec son enveloppe correspondent à la guérison et les points situés au-dessous à l'empoisonnement. Le temps T correspondant à l'un ou à l'autre de ces événements est égal au temps mis pour parcourir la courbe enveloppe depuis le point de contact avec la droite tangente jusqu'au pic $P = r$.

Fig. 1.

Il existe une limite au-delà de laquelle il n'est pas possible de retarder l'empoisonnement; elle correspond à la tangente au point d'intersection de l'enveloppe avec l'axe des I. De plus les points de la droite doivent se situer en dehors du domaine limité d'une part par la droite passant par l'origine et tous les pics P_i, d'autre part par l'hyperbole passant par l'origine, projection sur le plan $\Phi = 0$ de la courbe d'équilibre (X_e, I_e, Φ_e) donnée par les conditions $(X' = 0 = I')$ et enfin limité par la contrainte de réserve $X \leqq r < R$ $(r \neq R)$.

Cela étant, le problème sera résolu à l'envers comme pour l'optimalisation du pic à savoir : une durée d'incubation ou de guérison ayant été choisie c'est-à-dire une courbe tangente à l'enveloppe ayant été choisie, trouver dans l'espace (X, I, Φ) la trajectoire optimale partant de l'état initial O (caractérisé par X_0, I_0, Φ_0 pour $t = t_0$) et atteignant un point de la droite isochrone définie plus haut, en un temps minimal.

5. *Détermination des trajectoires optimales.* — Le formalisme utilisé sera celui du principe du maximum de Pontryagin ([2]) associé à quelques considérations physiques. Pour simplifier le problème et plus particulièrement la résolution sur machines, nous admettons comme déjà dit des variations de flux instantanées. Cette hypothèse se justifie *a posteriori* dans la mesure où les temps de commutation du flux s'avèrent faibles devant T et le nombre de commutation faible.

Cela étant, les équations du vecteur associé et la fonction H (hamiltonien) sont les mêmes que dans la Note précédente ([1]) ainsi que le contrôle optimal qui en résulte.

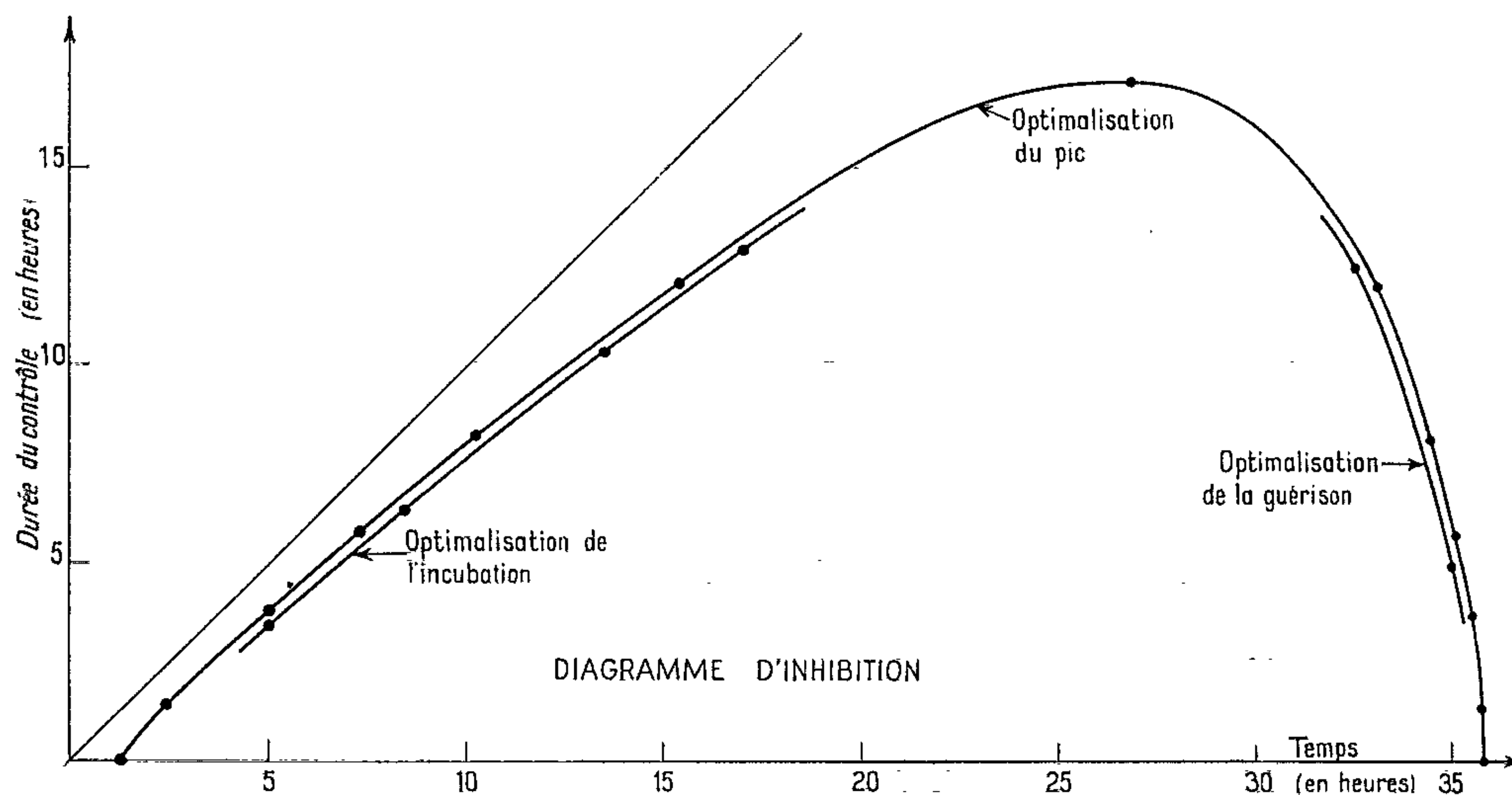


Fig. 2.

Le système différentiel associé caractérisant $\vec{\Psi}$ étant défini par les conditions finales en $t = t_1$ (conditions de transversalité) il est préférable pour la recherche sur machine de renverser le sens du temps. Les « conditions initiales » s'écrivent alors :

$$\Phi_1 = \Phi_0,$$
$$X_1 = -\alpha\left[1 - e^{-(\lambda_1-\lambda_2)T}\right] I_1 + r\, e^{\lambda_2 T},$$
$$\Psi_{I_1} = \alpha\left[1 - e^{-(\lambda_1-\lambda_2)T}\right] \Psi_{X_1} \qquad (\Psi_{X_1} = \text{constante positive arbitraire}).$$

Dans le temps réel, après chute de flux de Φ_0 à o, à $t = t_0$, la trajectoire (X, I) optimale commencera par suivre la trajectoire optimale sans contrainte ($r \sim \infty$). Dans bien des cas, comme pour l'optimalisation précédente ([1]), le flux devra être commuté brusquement de o à une variation exponentielle

$$\Phi = \frac{\lambda_2 I - \lambda_2 r}{\sigma_2 r - \gamma_2 \Sigma_f}.$$

de façon que la trajectoire épouse la contrainte $X = r$. Cette frontière sera suivie jusqu'à son intersection avec la courbe de commutation.

A cette intersection le flux passe brusquement à sa valeur maximale $\Phi_0 (r < R)$, la trajectoire optimale suivant alors la trajectoire optimale sans contrainte ($r \sim \infty$) passant par cette intersection. Cette trajectoire sera suivie jusqu'à ce qu'elle arrive sur la droite isochrone choisie. A ce moment le flux devra être annulé et le contrôle abandonné.

6. *Résultats des calculs* (réacteur Osiris). — On reprend l'exemple précédemment étudié par la méthode de l'optimalisation du pic ([1]) à savoir : flux de 2.10^{14} n/s.cm^2, contrainte r égale à trois fois l'empoisonnement xénon à l'équilibre. Pour l'interprétation de la figure 1 ([3]), on se reportera en ([1]).

Les résultats montrent que dans le cas de l'exemple choisi, les trois optimalisations (pic, incubation, guérison), sont équivalentes en ordre de grandeur, avec un avantage pour celles qui viennent d'être étudiées. La courbe d'inhibition de la figure 2, partiellement tracée pour les trois optimalisations, montre qu'on peut s'attendre (pour le domaine étudié et l'exemple choisi), à une avance de l'ordre de 15 à 20 mn pour la guérison, et un retard de l'ordre de 25 mn pour l'incubation, par rapport à la méthode de minimalisation du pic ([1]), et pour une même durée de contrôle. En ce qui concerne le cas particulier où incubation et guérison se confondent (pic égal à la contrainte), les résultats sont évidemment les mêmes.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

([1]) Y. SHINOHARA et J. VALAT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1623.

([2]) PONTRYAGIN, BOLTYANSKII, GAMKRELIDZE et MISHENKO, *The mathematical theory of optimal processes*, John Wiley and Sons, 1962.

([3]) Obtenue au Laboratoire de Calcul analogique du D. E. G./S. E. R., Saclay, en collaboration avec M. Déat et Mlle Félix. Un programme Fortran pour I. B. M. 7090 est en cours.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pyrolyse du diphényle en phase vapeur et en phase liquide.* Note (*) de M. **Michel Lutz** transmise par M. Francis Perrin.

Le diphényle est pyrolysé en ampoules en verre Pyrex scellées sous vide à une température de 400°C de telle manière que le taux de décomposition n'excède pas 1 %. La formation des différents produits est décrite en fonction de la répartition liquide-vapeur de diphényle dans l'ampoule. Il est rendu compte de l'influence de la surface sur les rendements des produits de pyrolyse.

L'étude décrite a été faite sur du diphényle très pur obtenu à partir du produit commercial par filtration du liquide à chaud sur de l'alumine pour chromatographie, puis par trois fusions de zone successives ([1]). La pureté du produit obtenu a été vérifiée par microsublimation ([2]) et par chromatographie en phase gazeuse sur colonne d'Apiezon L à 260°C.

Les pyrolyses ont été effectuées dans des ampoules de verre pyrex d'un volume intérieur de 45 ml, remplies par distillation sous vide de diphényle soigneusement dégazé par de multiples sublimations ([2]). Leur scellement était assuré dans des conditions telles qu'aucune pyrolyse de diphényle n'était à redouter. Les ampoules étaient alors placées pour 10, 24, 48 ou 72 h dans les alvéoles d'un bloc d'aluminium chauffé à 400°C, l'uniformité de la température étant assurée à ± 1°C près dans l'espace et dans le temps.

Les produits formés ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau suivant indique les espèces détectées et les rendements initiaux r_g mesurés en phase gazeuse, r_l mesurés en phase liquide, et exprimés en moles par mole de diphényle et par heure. Les valeurs de r_l ont été obtenues à partir des résultats relatifs aux taux de remplissage élevés ($> 6.10^{-3}$ moles de diphényle par ampoule) en retranchant ceux correspondant à la phase gazeuse pour la pression de vapeur saturante (*fig.* 1, 2, 3). La courbe donnant les quantités de métatriphényle en fonction de la pression de biphényle a la même forme que la figure 3. Il n'a pas été détecté de tétraphényles.

TABLEAU I.

Corps détectés.	r_g.	r_l.	0_g.	0_l.
H_2	9.10^{-7}	4.10^{-7}	1	1
CH_4	6.10^{-8}	4.10^{-9}	–	–
C_2H_6	$1,6.10^{-8}$	10^{-9}	–	–
C_2H_4	$1,6.10^{-8}$	$1,7.10^{-8}$	–	–
C_2H_2	$2,6.10^{-8}$	–	–	–
C_3H_8	10^{-8}	10^{-9}	–	–
C_3H_6	Traces	Traces	–	–
C_6H_6	9.10^{-6}	12.10^{-6}	1	1
Métatriphényle	$2,3.10^{-6}$	$2,6.10^{-6}$	1,6	1,8
Paratriphényle	$1,2.10^{-6}$	$1,0.10^{-6}$	1,6	1,7

Les ordres de formation de divers produits par rapport à la quantité de diphényle pyrolysé en phase gazeuse (o_g) et en phase liquide (o_l) figurent également dans le tableau I.

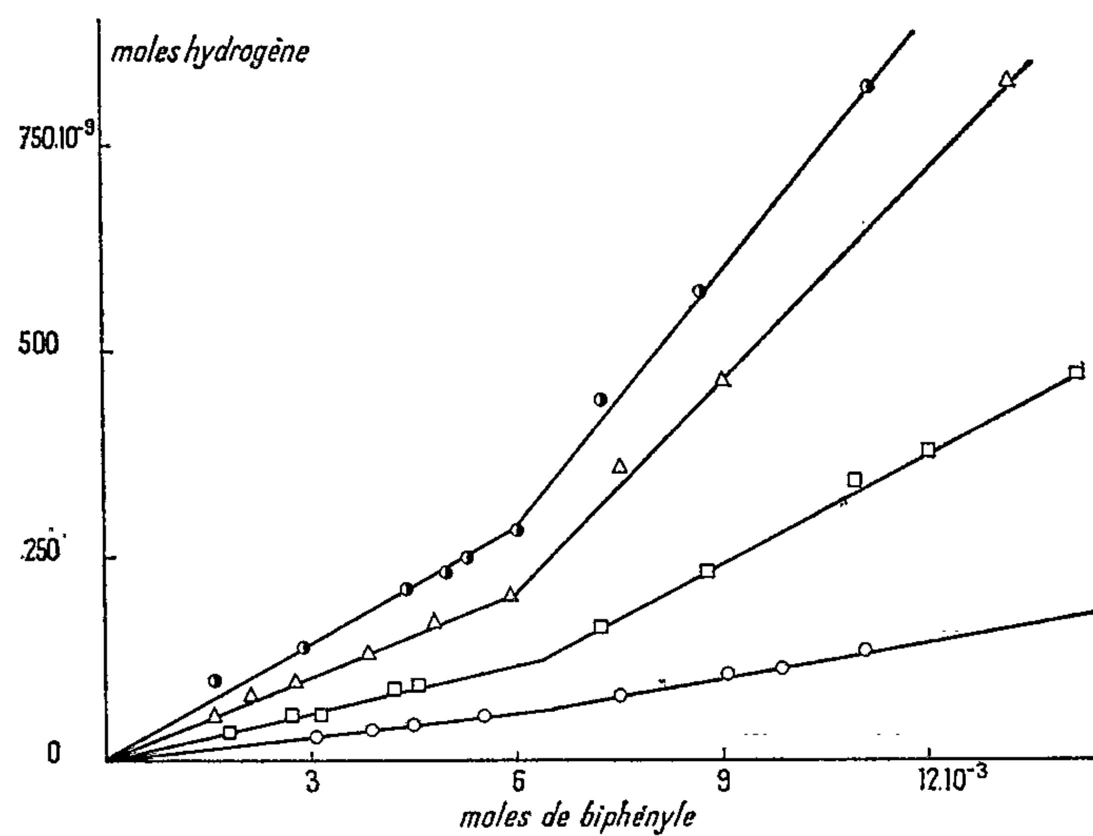


Fig. 1.

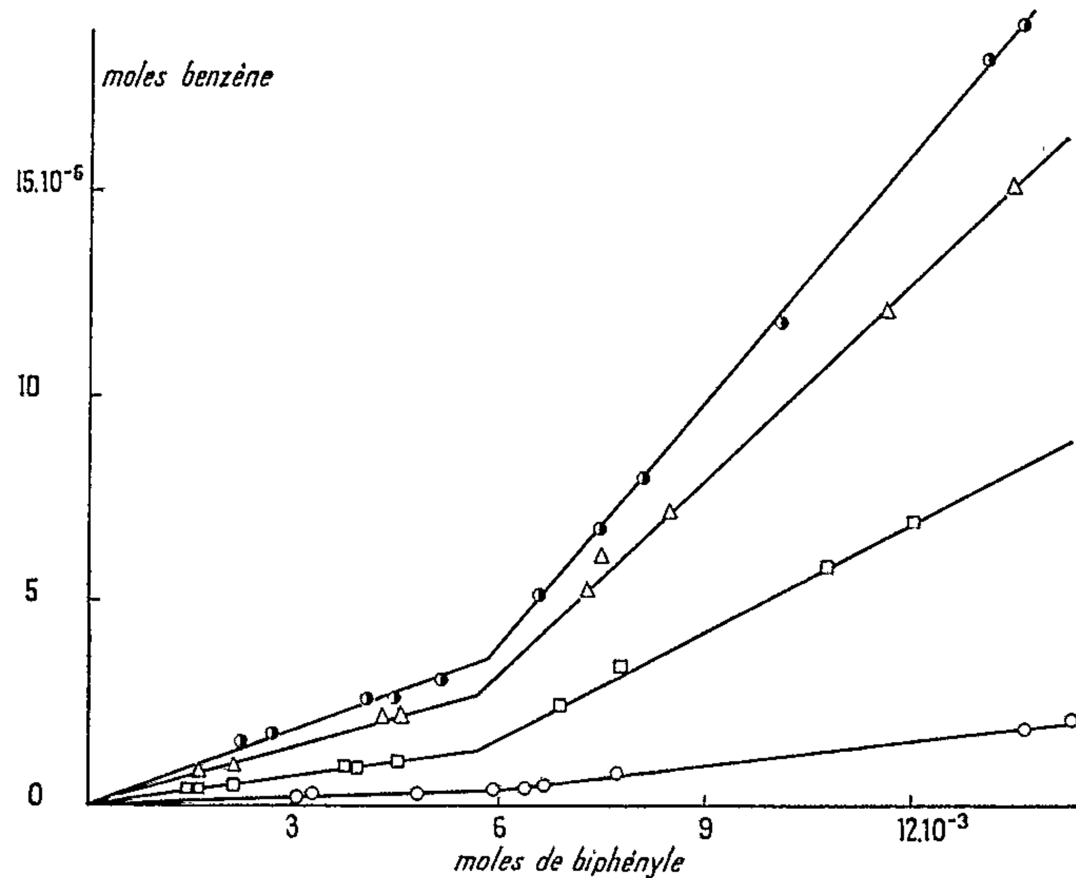


Fig. 2.

Fig. 1 et 2.

⊙ 10 h de pyrolyse;
⊡ 24 h » ;
△ 48 h » ;
◑ 3 jours » .

Le bilan-matière établi d'après le tableau I indique un défaut de carbone auquel correspond, quantitativement, l'existence de halos bruns sur les parois des ampoules après pyrolyse.

Afin de déterminer le rôle éventuel joué par les parois des ampoules, certaines ont été chargées de tubes capillaires en pyrex en nombre variable

augmentant ainsi la surface interne de l'ampoule de facteurs 2 à 5, les pyrolyses se faisant en phase gazeuse durant 48 h. Les courbes donnant les quantités moyennes des différents produits obtenus pour une pression de

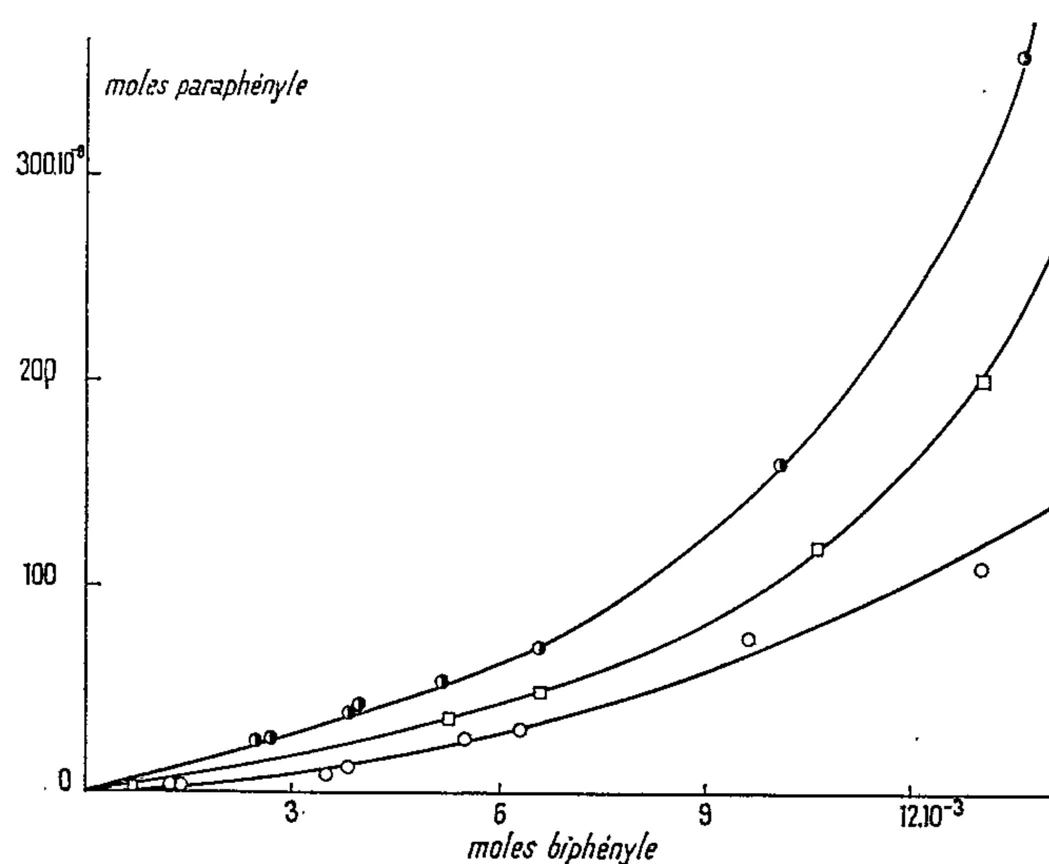


Fig. 3.

⊙ 1 jour de pyrolyse;
⊡ 2 jours » ;
◑ 3 jours » .

biphényle gazeux constante en fonction de la surface des parois passent toutes sans difficultés par l'origine des coordonnées, suggérant ainsi qu'en absence de parois la pyrolyse du biphényle à 400°C est négligeable (*fig.* 4, 5, 6).

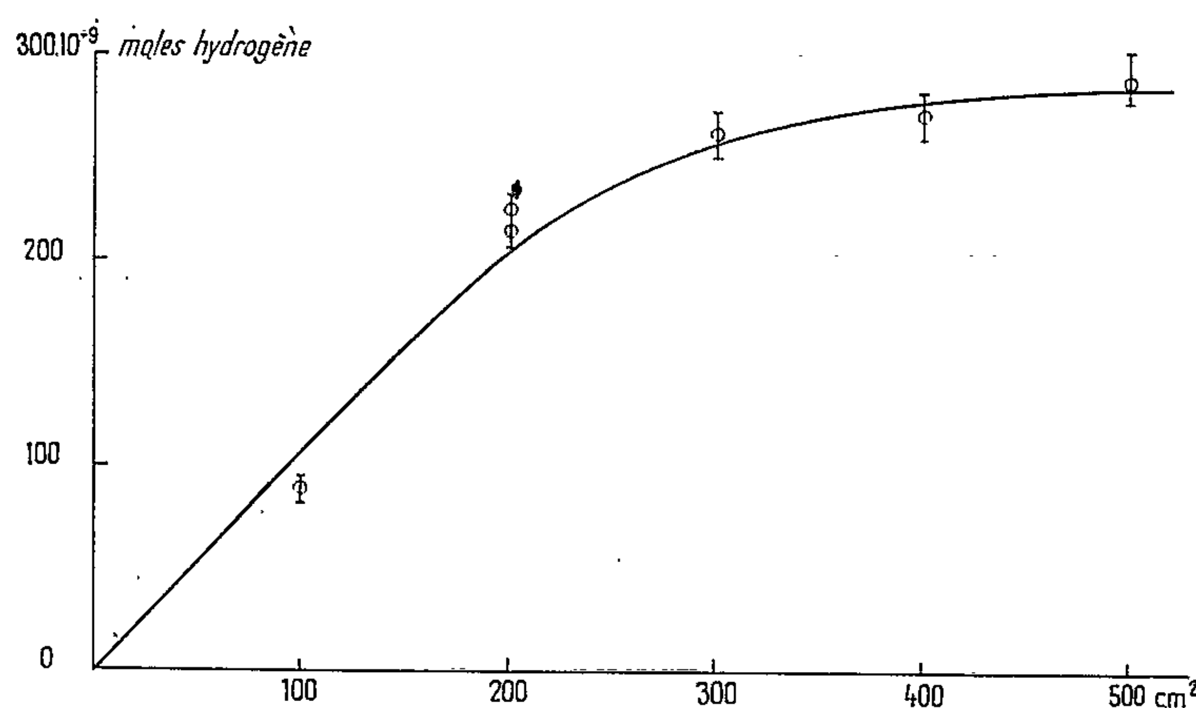


Fig. 4.

Ces courbes sont de trois types : droite passant par l'origine (cas des triphényles), courbes concaves vers l'axe des surfaces (hydrogène et benzène) ou convexes (hydrocarbures aliphatiques) par rapport au même axe, suggérant ainsi l'intervention de trois mécanismes distincts. La proportion-

nalité à la surface laisse supposer que la formation des triphényles se fasse en phase adsorbée, ou au voisinage immédiat de la surface. Grâce à cette extension de la surface les tétraphényles sont devenus détectables alors qu'ils ne l'étaient pas en absence de remplissage.

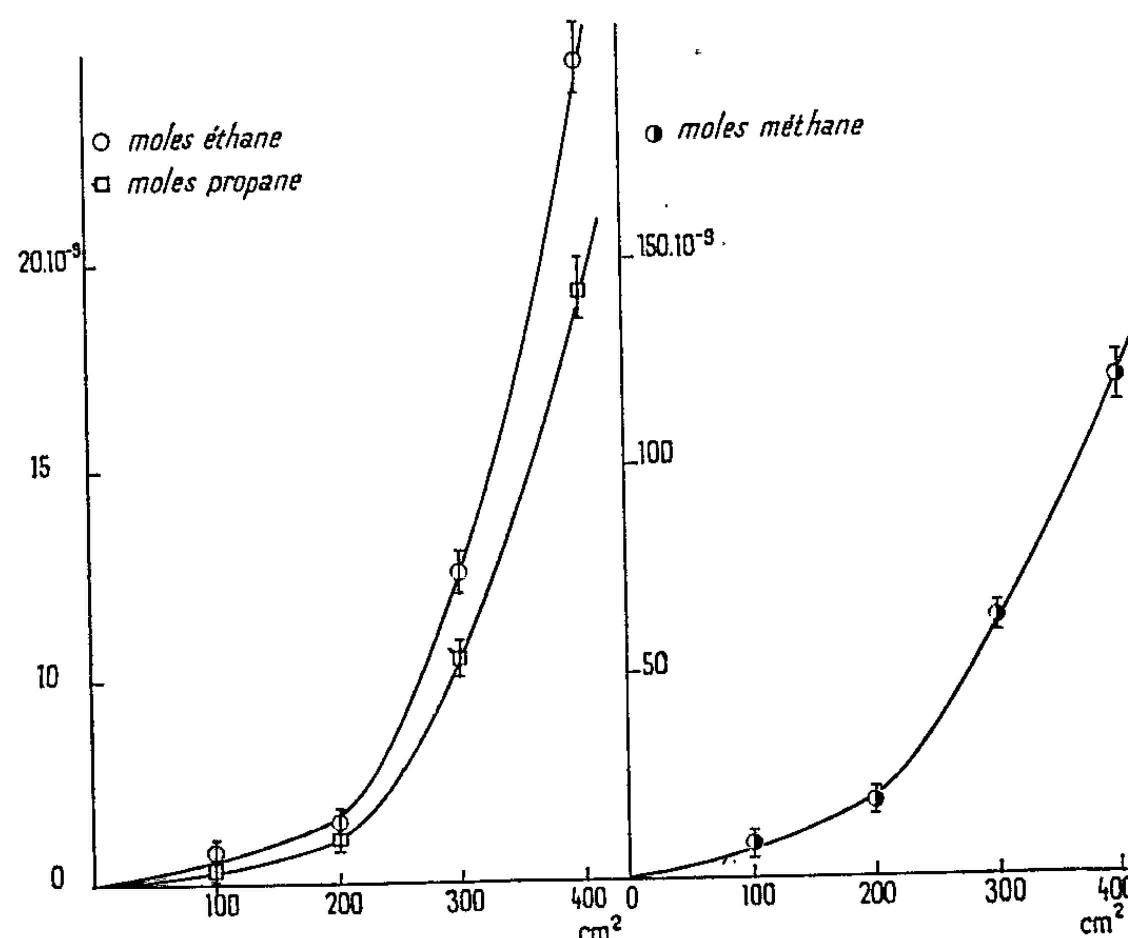


Fig. 5.

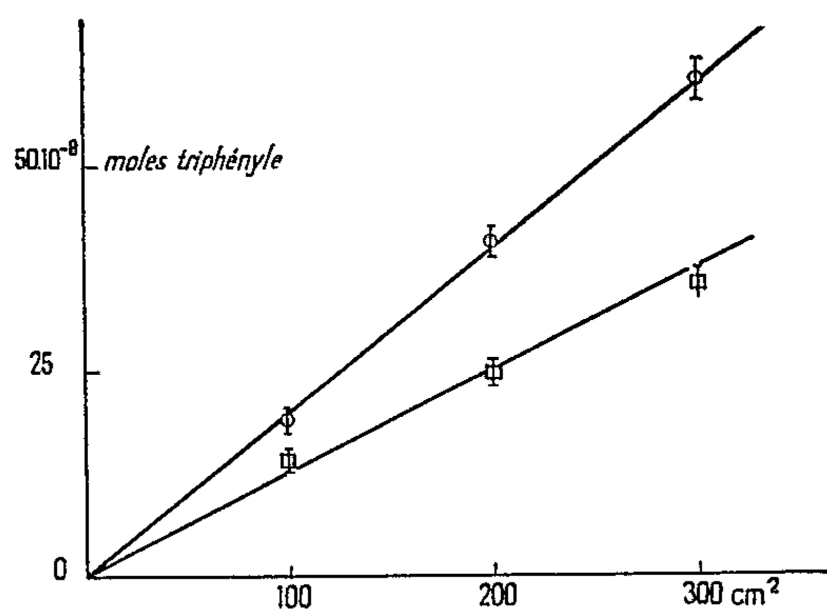


Fig. 6.
⊙ Méta-triphényle;
⊡ Para-triphényle.

La suite du travail devra indiquer quelle est l'influence de la nature des surfaces sur les différents rendements, élucider la constitution des halos bruns déposés sur les parois des ampoules, et tenter de dégager le mécanisme de la pyrolyse.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) M. Clerc, *Thèse d'Ingénieur-docteur*, Paris, 1962.

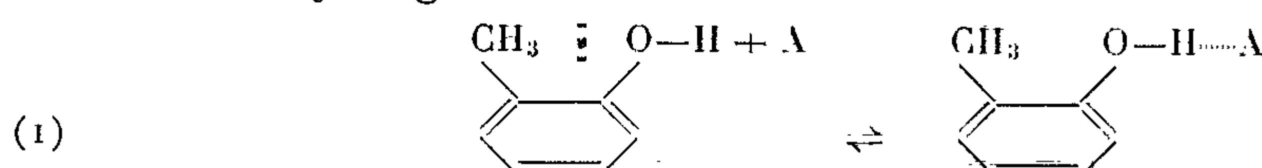
(2) T. H. Bates, W. G. Burr, R. Morris et R. W. Wilkinson, Rapport A. E. R. E. C/R 2185, 1959 et 2121, 1957.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, du caractère accepteur de proton de quelques éthers et acétals.* Note de MM. **Claude Quivoron** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, l'orthocrésol forme, avec les éthers et les acétals, des complexes par liaison hydrogène. Les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de ces équilibres ont été mesurées par spectroscopie infrarouge en étudiant l'évolution de la bande d'absorption due à la vibration de valence ν_{-OH} du crésol dans les mélanges ternaires : tétrachlorure de carbone-orthocrésol-éther (ou acétal).

1. Principe. — En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone (concentration inférieure à 0,01 Mole/l) l'orthocrésol n'est pas auto-associé. Dans le domaine de fréquences compris entre 3 200 cm^{-1} et 3 700 cm^{-1} son spectre d'absorption infrarouge présente une bande unique caractéristique de la vibration d'élongation de l'oscillateur O—H libre. A 20°C son maximum correspond à la fréquence $\nu_{O-H} = 3\,608\ cm^{-1}$.

Si l'on introduit dans cette solution un tiers corps A accepteur de proton, l'intensité de la bande ν_{O-H} diminue et il apparaît une seconde bande due à la vibration de valence de l'oscillateur O—H engagé dans une liaison hydrogène.

(1) 

Le maximum de cette absorption attribuée aux fonctions hydroxyle dites liées est situé à une fréquence ν'_{OH} inférieure à ν_{O-H}. La différence sera ultérieurement désignée par $\Delta\nu$:

(2) $$\Delta\nu = \nu_{O-H} - \nu'_{O-H}.$$

$\Delta\nu$ étant de l'ordre de plusieurs centaines d'ondes par centimètre on peut mesurer, pour des mélanges de concentration variable en accepteur, l'intensité de la bande caractéristique des hydroxyles libres et en déduire la fraction du crésol non engagé. Ces résultats permettent de calculer la constante de stabilité K_1 du complexe qui résulte de l'équilibre (1) ainsi que la variation d'enthalpie libre ΔG qui accompagne sa formation,

(3) $$K_1 = \frac{x_C}{x_A x_D},$$

x_C, fraction molaire du complexe;
x_A, fraction molaire de l'accepteur (éther ou acétal) non engagé;
x_D, fraction molaire du donneur (orthocrésol) non engagé;

(4) $$\Delta G = -RT \operatorname{Log} K_1,$$

R, constante des gaz;
T, température absolue;
ΔG, exprimée en $kcal.Mole^{-1}$.

La répétition de ces expériences à différentes températures conduit aux variations enthalpique ΔH et entropique ΔS correspondantes :

$$\Delta H = RT^2 \frac{d(\mathrm{Log}\, K_1)}{dT}, \tag{5}$$

ΔH exprimée en kcal.Mole^{-1};

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \tag{6}$$

ΔS exprimée en cal.Mole^{-1}/°C.

2. Étude des équilibres orthocrésol-éther. — Les expériences ont porté sur l'éther diisopropylique, le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne et le dioxanne-1.4. Elles ont été effectuées à −10, + 5, + 20 et + 35°C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Dans le cas du dioxanne-1.4, la présence de deux sites accepteurs par molécule oblige à déterminer la constante de stabilité K_1 du complexe A-D (A, accepteur; D, donneur) par une méthode plus générale dont le principe sera prochainement exposé en détail ([1]). Cette analyse a également été appliquée au cas des monoéthers parce qu'il est apparu que la présence de l'accepteur dans le mélange ternaire induit l'autoassociation du crésol et que l'équilibre ne se limite vraisemblablement pas à la formation d'un complexe du type A-D.

Tableau I.

Grandeur mesurée.	T (°C).	Éther ou acétal. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	35...	291	277	281	232	185	204	221
	20...	293	287	284	233	190	207	222
	5...	297	290	290	240	192	210	225
	−10...	303	296	301	246	195	214	230
K_1 (fract. mol^{-1})	35...	30	56	48,5	38	20	29	28
	20...	51	86	69,5	57	27	40	43
	5...	93,5	139	145	89	43	67	71
	−10...	190	254	260	140.5	64	96	126
$-\Delta G$ (kcal. Mole^{-1})	35...	2,09	2,48	2,39	2,24	1,84	2,07	2,05
	20...	2,30	2,61	2,48	2,37	1,93	2,16	2,20
	5...	2,52	2,74	2,76	2,49	2,09	2,33	2,37
	−10...	2,76	2,90	2,92	2,60	2,19	2,40	2,54
$-\Delta H$ (kcal. Mole^{-1})	− ...	6,6	5,6	6,2	4,9	4,2	4,4	5,4
$-\Delta S$ (cal. Mole^{-1}/°C)	35...	14,6	10,1	12,4	8,6	7,7	7,7	10,9
	20...	14,6	10,2	12,7	8,6	7,8	7,7	10,9
	5...	14,7	10,3	12,4	8,7	7,6	7,5	10,9
	−10...	14,7	10,0	12,5	8,7	7,6	7,6	10,9

I, éther isopropylique; II, tétrahydrofuranne; III, tétrahydropyranne; IV, dioxanne-1.4; V, dioxolanne-1.3; VI, dioxanne-1.3; VII, triméthyl-2.2'.4 dioxolanne-1.3.

3. Étude des équilibres orthocrésol-acétal. — Des expériences parallèles ont été effectuées sur des acétals cycliques comme le dioxolanne-1.3, le dioxanne-1.3 et le triméthyl-2.2'.4 dioxolanne-1.3 (tableau I).

4. Conclusions. — Le rapprochement des valeurs trouvées conduit aux conclusions suivantes :

— Dans le groupe des monoéthers, la stabilité (K_1) des complexes formés par les composés cycliques choisis est supérieure à celle de l'association orthocrésol-éther isopropylique.

— La comparaison entre le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne semble montrer que le premier est plus accepteur que le second à température ordinaire. A basse température l'ordre semble s'inverser du fait de la forte enthalpie de formation de la liaison entre l'orthocrésol et le tétrahydropyranne.

— Le comportement du dioxanne-1.4 montre que l'accumulation de deux sites accepteurs sur une même molécule provoque une diminution de la basicité intrinsèque de chaque fonction considérée isolément.

— Cet effet s'accentue si les deux atomes d'oxygène sont liés au même atome de carbone comme c'est le cas pour les formals cycliques (dioxolanne-1.3, dioxanne-1.3).

— Il peut être partiellement compensé par la présence de substituants électrorépulsifs (triméthyl-2.2'.4 dioxolanne-1.3).

[1] P. Pineau, *Thèse*, n° 106, Bordeaux, 20 décembre 1961; C. Quivoron, J. Néel et P. Pineau, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e* et *Laboratoire de Chimie industrielle organique de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivité du diphényle-1.1-picryle-2-hydrazyl sur le noir d'aniline.* Note (*) de MM. **Thierry Laederich** et **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mis en évidence une réaction nouvelle du DPPH sur les groupements hydroxyles de surface de corps polyconjugués. Nous avons montré que cette réaction avait lieu également avec des hydrocarbures ne possédant pas de spins libres de surface mais des hydrogènes activés par hyperconjugaison.
L'étude de cette réaction nous a permis de déterminer pour la première fois la masse moléculaire du noir d'aniline.

Nous avons montré [1] que le noir d'aniline possédait des propriétés paramagnétiques et qu'en outre, il catalysait un certain nombre de réactions comme la décomposition du protoxyde d'azote, la déshydratation et déshydrogénation du cyclohexanol, de l'acide formique, ainsi que l'isomérisation des butènes [[2], [3]]. Dans le cas des corps polyconjugués comme le noir d'aniline, l'activité catalytique semble, dans une certaine mesure, liée à la présence de spins libres de surface [3]. Pour étudier leur rôle dans la catalyse, il fallait faire varier leur nombre sans apporter de changements notables à la structure chimique, c'est pourquoi nous avons cherché à les neutraliser par un capteur de radicaux, le diphényle-1.1-picryle-2-hydrazyl (DPPH).

Nous avons donc étudié l'action du noir d'aniline sur une solution benzénique de DPPH. Il est tout de suite apparu que les solutions de DPPH étaient rapidement décolorées et que la quantité de DPPH ayant réagi était très supérieure au nombre de spins libres que nous pouvions espérer trouver en surface. Par ailleurs, le nombre de spins global, mesuré par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.), était inchangé. Nous avons donc décidé d'étudier cette réaction et d'en analyser les produits.

Les solutions décolorées contenaient de la diphényle-picryle-hydrazine en quantité égale à celle du DPPH en début de réaction ainsi que le montrent des mesures spectrophotométriques sur la solution réoxydée en DPPH par l'oxyde d'argent [4]. Il est donc prouvé que le DPPH arrache de l'hydrogène au noir d'aniline. Si nous regardons la formule du noir d'aniline [[1], [5], [6]] (*fig.* 1), nous constatons la présence d'un groupe terminal

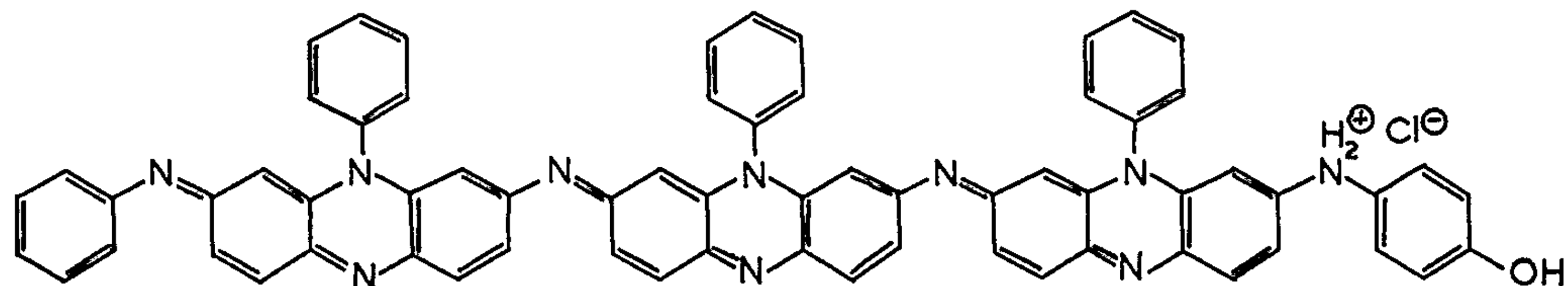




Fig. 1. — Chlorhydrate de noir d'aniline [[1], [4], [5], [6]].

p-amino-phénol N substitué, c'est la seule partie de la molécule où il est concevable d'arracher de l'hydrogène, la réaction se passant suivant le schéma ci-dessous (*fig.* 2). Cette réaction devrait avoir pour effet de faire

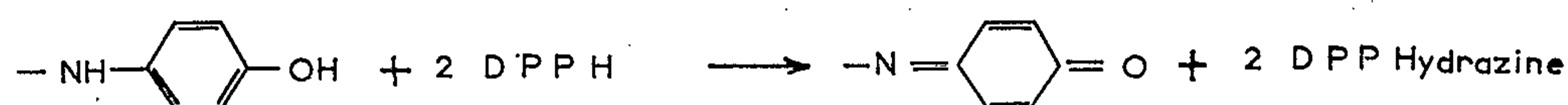
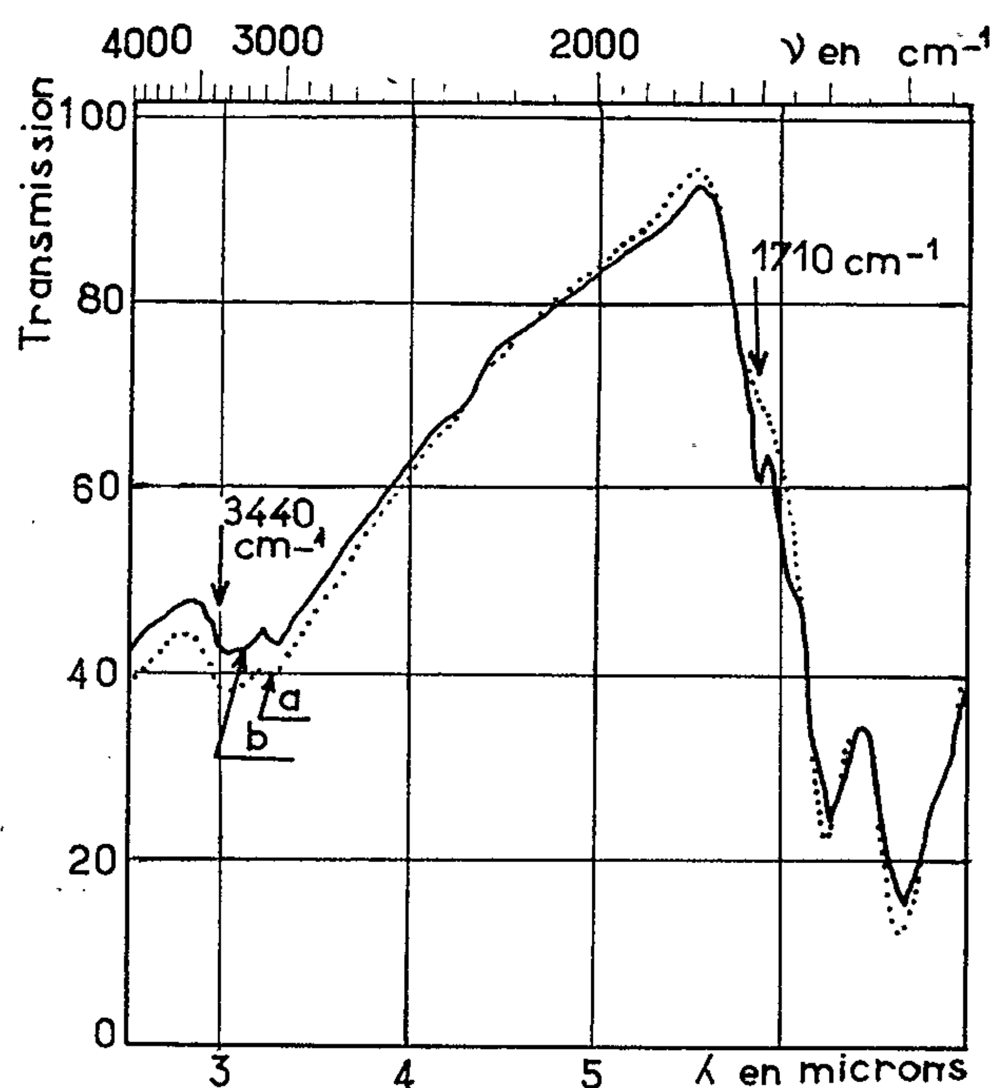


Fig. 2. — Mécanisme réactionnel supposé.

apparaître une nouvelle bande dans le spectre infrarouge du noir d'aniline correspondant à la bande —C=O dans la zone 1660 cm^{-1} et diminuer la bande OH à 3 440 cm^{-1}. A l'examen des spectres ci-dessous (*fig.* 3), correspondant à un chlorhydrate de noir d'aniline traité au DPPH



a – Chlorhydrate de noir d'aniline non traité

b – Chlorhydrate de noir d'aniline traité au DPPH

Fig. 3. — Spectres infrarouges de noir d'aniline.

(spectre *b*) et non traité (spectre *a*), nous constatons la présence d'une bande nouvelle à 1710 cm^{-1} dans la zone —C=O, la fréquence étant cependant un peu forte pour un carboxyle quinonique et une atténuation sensible de la bande OH à 3 440 cm^{-1}.

Étude cinétique de la réaction. — Du fait même de l'hétérogénéité de la réaction, l'ordre par rapport à la disparition du DPPH n'a pas pu être

déterminé avec rigueur. Par contre, la disparition du DPPH est rigoureusement proportionnelle à la quantité de noir d'aniline mise en jeu.

Ce résultat permet donc un dosage des groupes OH terminaux. Le noir d'aniline utilisé étant préparé par oxydation par le bichromate de potassium en milieu fortement acide, chaque molécule de noir possède un OH susceptible de réagir avec le DPPH suivant le mécanisme énoncé (*fig.* 2). Il est dès lors possible de calculer approximativement le poids moléculaire du noir d'aniline. A partir des résultats donnés en figure 4, nous avons calculé une masse moléculaire de 1100, or la masse moléculaire du noir d'aniline correspondant à la formule donnée en figure 1 est de 1028,5, ainsi le résultat est donc très satisfaisant.

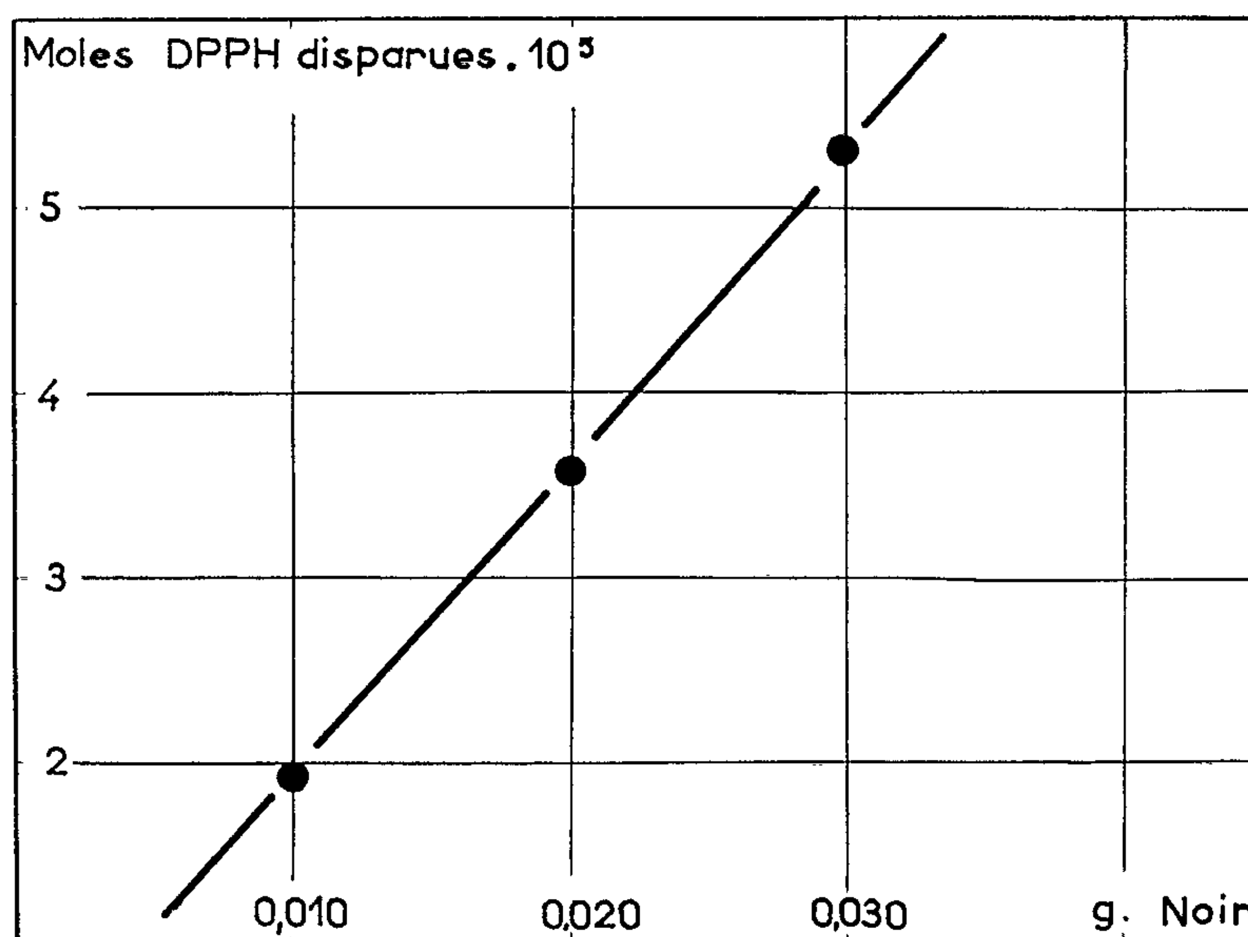


Fig. 4. — Disparition du DPPH en fonction du poids de noir d'aniline.

Autres exemples de la réactivité du DPPH. — De nombreux solides contenant des OH se sont montrés réactifs sur les solutions de DPPH provoquant également la formation de diphényle-picryle-hydrazine, par exemple, la silice, la silice alumine, l'alumine.

Berlin [7] a étudié l'activité des polyphényls et de divers hydrocarbures sur les solutions de DPPH. Le DPPH est également transformé en amine correspondante. Il avance que la réaction n'est possible que lorsque le corps réagissant avec le DPPH est lui-même paramagnétique; or nous avons décoloré des solutions de DPPH avec du *p*-amino-phénol (ce qui était encore le mécanisme proposé par la figure 2) et avec du dihydro-9.10-anthracène qui ne sont pas paramagnétiques; le mécanisme qu'il propose pour expliquer cette réaction est de ce fait sujet à caution. Le DPPH peut, à notre avis, être considéré comme un moyen de déshydrogénation doux, intervenant en particulier sur des hydrogènes activés par hyperconjugaison.

Partie expérimentale. — Le DPPH utilisé a été préparé par oxydation de la diphényle-1.1-picryle-2-hydrazine avec l'oxyde d'argent ([4]).

Le noir d'aniline a été préparé par oxydation d'une solution de chlorhydrate d'aniline au bichromate de sodium en milieu fortement acide ([1]).

Nous avons étudié la réaction noir-DPPH de la manière suivante :

On met le noir d'aniline dans un ballon de 100 cm^3 à col rodé, baignant dans un bain thermostaté à 20 ± 0,1°C fixé sur une machine à secouer; puis on ajoute une solution benzénique de DPPH de concentration comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} M. Après un temps déterminé, la solution est filtrée et analysée photométriquement pour déterminer la teneur en DPPH (maximum d'absorption à 520 mμ).

Les analyses ont été faites sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 137 UV.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) TH. LAEDERICH et PH. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 84.

([2]) J. GALLARD et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2204.

([3]) J. GALLARD et M. NECHTSCHEIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2210.

([4]) TH. LAEDERICH et PH. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1826.

([5]) O. P. PARINI, Z. S. KASAKOVA et A. A. BERLIN, *Vysokomol. Soedineniya*, 3, 1961, p. 1870.

([6]) *Colour Index*, F. M. Rowe, D. Sc. Fic, 1re édit., 1924, p. 217.

([7]) S. VONSIATSKY et A. A. BERLIN, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 154, 1964, p. 627.

(*Laboratoire de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble*).

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Existence de croissances privilégiées dans les couches minces et influence de la taille des cristallites sur leurs épaisseurs critiques.* Note (*) de MM. **Guy Perny**, **Bernard Laville-Saint-Martin**, **Paul Van Den Berghe** et Mlle **Lisette Muller**, présentée par M. Jean Lecomte.

On montre, que l'épaisseur critique des couches minces trouve son origine dans les dimensions des cristallites constitutifs. Les variations, dans les intensités des raies diffractées par les couches, révèlent l'existence de croissances privilégiées de certains plans réticulaires en fonction de la durée de la pulvérisation cathodique réactive.

1. Introduction. — Dans la présente Note, nous étudions la variation de taille des cristallites de cuivre en couches minces, en fonction de l'épaisseur de ces dernières et de la composition chimique du mélange gazeux réactionnel. Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation cathodique réactive (P. C. R.) dans des conditions expérimentales précisées plus loin.

Cette étude a été réalisée pour deux compositions chimiques différentes du gaz réactionnel : avec 100 % d'argon puis avec 100 % d'oxygène. Nous nous sommes attachés, en outre, à maintenir constants tous les autres paramètres de la pulvérisation cathodique réactive et en particulier :

— la pression de pulvérisation : 10^{-1} torr;

— la distance cathode-support : $1,5 \pm 0,2$ cm.

Le refroidissement de la cathode s'obtient par une circulation d'eau à débit constant.

Les couches minces ont toutes été déposées sur des lames de silice fondue, calibrées et optiquement planes.

2. Mode opératoire. — 1° 100 % *argon.* — Dans cette série d'expériences, nous avons fixé la résistance du plasma $\rho = (V/I)$ à la valeur $(6,4 \pm 0,2).10^4\,\Omega$. Nous pensions, en effet, que ρ pouvait modifier le mécanisme de la croissance des cristallites. Donc, pour obtenir des couches minces de cuivre d'épaisseur variable, il a été nécessaire de faire varier la durée de la P. C. R. [1]. De plus, nous avons choisi une tension de pulvérisation faible (800 V) pour les raisons suivantes :

a. La mise en équilibre du plasma en présence de la cathode se traduit par la constance de la résistance ρ; cet équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la tension est plus faible [2]. Nous avons éliminé, en majeure partie, cette période initiale correspondant au nettoyage ionique [3] par l'introduction d'un cache sur le trajet des particules pulvérisées.

b. La stabilisation de cet équilibre est d'autant plus rapide que la tension aux bornes du dispositif reste plus faible.

c. Le choix d'une tension faible élimine aussi, au maximum, les causes d'erreurs relatives à la détermination de la taille des cristallites. En effet, lorsque la tension est peu élevée les particules pulvérisées ont des énergies

faibles. L'échauffement du support sera par conséquent moindre. Cette circonstance élimine donc tout risque de recristallisation par échauffement, et l'introduction de tensions internes supplémentaires dans la couche mince, tensions qui modifieraient le profil des raies de diffraction X.

d. Comme nous l'avons déjà signalé, le choix d'une tension peu importante élimine aussi toute possibilité d'éjections préférentielles à partir de la cathode (2).

2° 100 % *oxygène.* — *a.* L'obtention de couches minces de cuivre n'est possible, *dans l'oxygène*, qu'à des tensions élevées (1,6 kV au minimum). Suivant les alinéas *a*, *b*, *c*, *d*, du paragraphe précédent, le choix de tensions importantes peut entraîner de nombreuses causes d'erreurs sur l'estimation de la taille des cristallites et, en particulier, pour les couches minces de faible épaisseur. Ces dernières, en effet, ne peuvent être obtenues que pour des temps de pulvérisation faibles.

b. Dans cette série d'expériences, nous avons également étudié l'*influence* de la résistance ρ du plasma sur la taille des cristallites.

c. La détermination de l'épaisseur des couches minces se réalise par la méthode interférentielle de Nomarski.

3. Examen des lames. — Nous avions pour but de déterminer la structure cristalline des dépôts en fonction des paramètres déjà cités et, en particulier, des épaisseurs qui, dans notre cas, se situent entre 300 et 3 500 Å ; ce travail vient donc compléter des recherches analogues, effectuées par différents auteurs pour des épaisseurs supérieures ou d'autres méthodes de préparation [(4) à (7)].

Nous nous sommes servis des raies de diffraction Debye-Scherrer obtenues directement sur les lames par réflexion. Seules les interférences des plans (111) et (002) du cuivre dans le premier ordre peuvent s'observer. Nous nous trouvons ainsi limités dans la précision et l'étendue des résultats en ce qui concerne la taille des cristallites. Nous n'avons pas pu, par ailleurs, déterminer les constantes d'élasticité et les tensions internes des couches au moyen de l'analyse de Fourrier du profil des raies. L'utilisation de la formule de Scherrer nous a néanmoins permis d'estimer l'ordre de grandeur de la taille des cristallites, ainsi que l'influence de l'épaisseur et de la composition du plasma initiateur sur celle-ci.

Selon Scherrer, la dimension des plans cristallins (*hkl*) est donnée par la relation

$$L_{(hkl)} = \frac{0{,}9\,\lambda}{\cos\theta_0\,\Delta(2\theta)} \quad (8)$$

où λ représente la longueur d'onde du rayonnement du tube, et θ_0 l'angle de Bragg.

En plus de la taille des cristallites, nous avons étudié les intensités des raies de diffraction des plans (111) et (002), en fonction des variables

précitées, afin de voir si le plasma avait une influence sur ces courbes. Cette dernière étude révèle que le mélange gazeux n'affecte pas la loi de variation I (111) = f (épaisseurs).

4. Résultats. — 1° *Taille des cristallites* (*fig.* 1). — *a. Couches minces obtenues dans l'argon.* — L'examen de la figure 1 montre que la taille des cristallites passe par un maximum d'environ 140 Å pour des épaisseurs de couches de l'ordre de 900 Å, ce qui correspond sans doute aux épaisseurs critiques ([9]). La dimension de ces cristallites décroit ensuite jusqu'à 100 Å pour des épaisseurs de l'ordre de 1000 Å. Ensuite la taille des cristallites croît avec l'épaisseur du dépôt de cuivre.

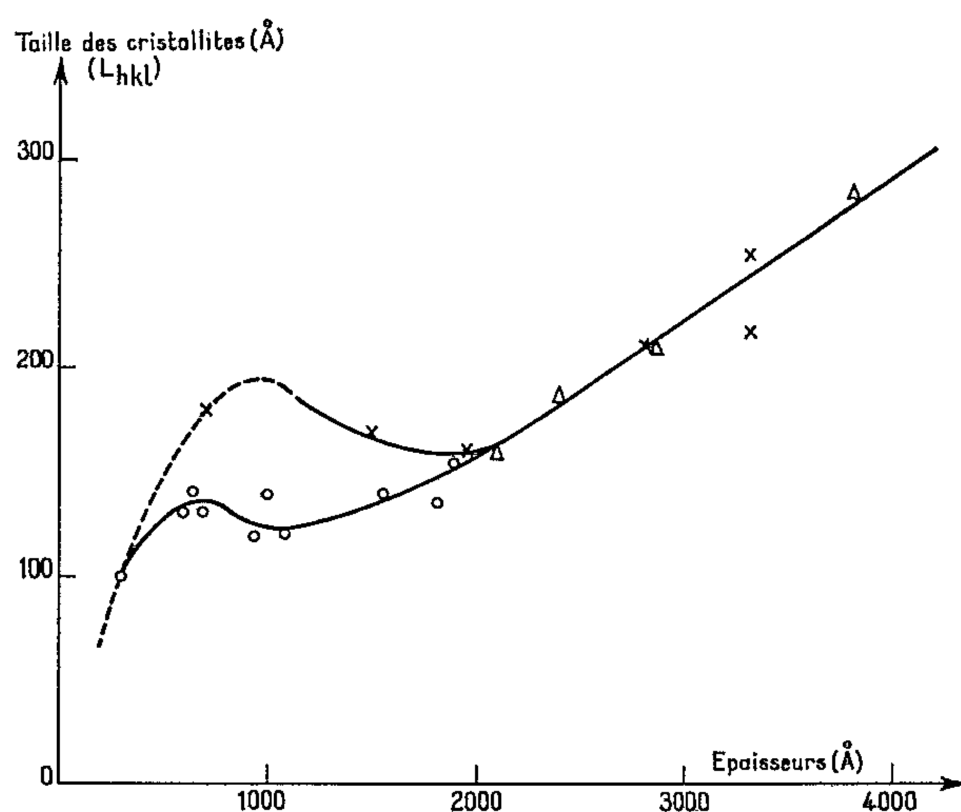


Fig. 1.

⊙	Couches de cuivre obtenues dans l'argon	: 6.10⁴ Ω.
×	» » » » l'oxygène	: 9.10⁴ Ω.
Δ	» » » » »	: 4.10⁴ Ω.

b. Couches minces obtenues dans l'oxygène pour $\rho = 9.10^4 \Omega$. — Il semble que la variation de la taille des cristallites, en fonction des épaisseurs des couches minces, suive une loi analogue à celle qui a été observée dans le cas précédent. L'épaisseur critique de la couche apparaît cependant plus élevée. Elle est de l'ordre de 1000 Å; les cristallites ont alors une dimension d'environ 160 Å. Il est difficile toutefois de vérifier cette loi de variation pour les faibles épaisseurs des dépôts et par suite des raisons invoquées précédemment.

c. Couches minces obtenues dans l'oxygène pour $\rho = 4.10^4 \Omega$. — L'examen de la figure 1 nous montre, qu'au-delà de l'épaisseur critique, une variation de la résistivité n'influe pas sur la taille des cristallites.

2° *Loi de variation des intensités* (*fig.* 2). — Les intensités des raies de diffraction, pour les plans (111) et (002) varient linéairement en fonction

des épaisseurs des couches. Les pentes sont différentes et le rapport des maximums ne reste pas constant, ce qui signifie qu'il existe des croissances privilégiées même sur support amorphe. Pour les faibles épaisseurs, nous avons rencontré des difficultés expérimentales inhérentes au montage par réflexion utilisé. Il semble pourtant y avoir un changement de pente dans la variation de l'intensité I (111) aux faibles épaisseurs.

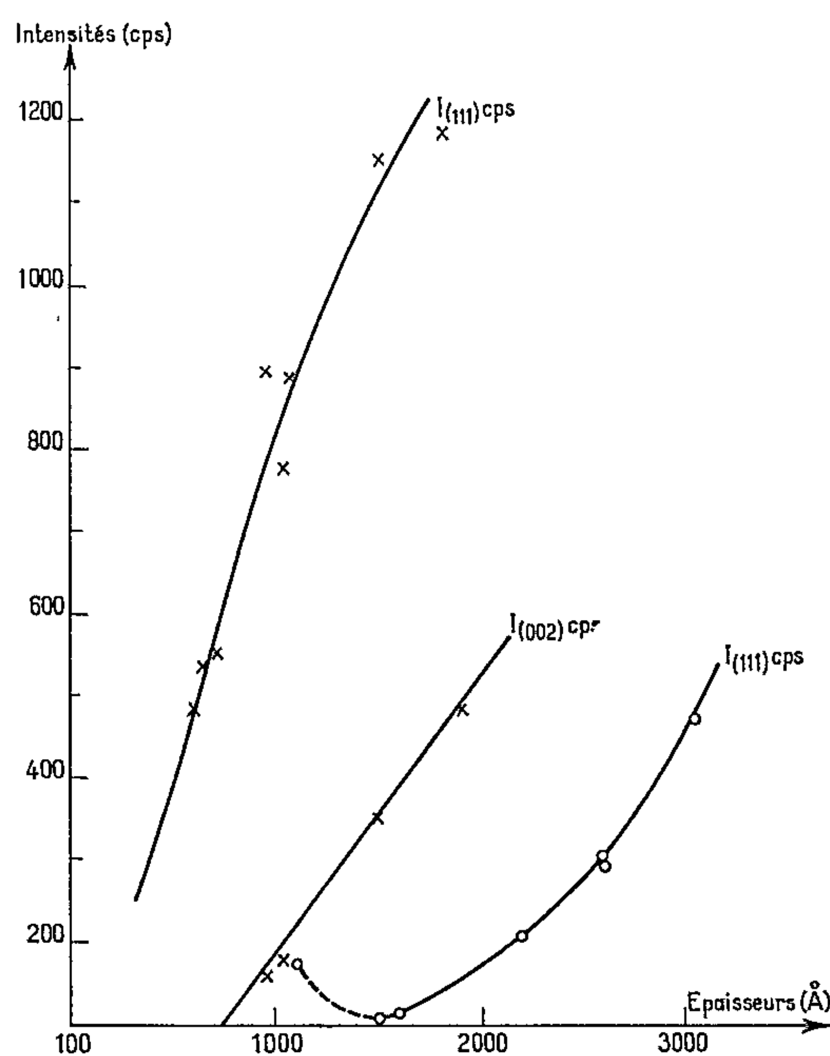


Fig. 2.
× Couches minces obtenues dans l'argon.
⊙ » » » » l'oxygène.

Enfin, nous avons vérifié que la composition du mélange gazeux ne fait que modifier la vitesse de dépôt du cuivre. L'allure des courbes I (111) $= f$ (épaisseurs) ne dépend pas de ce mélange.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) G. Perny, B. Laville-Saint-Martin, P. Rœsler et B. Haller, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 5.
(2) B. Laville-Saint-Martin, G. Perny et J. Jæger, *J. Phys. Rad.*, 1964 (sous presse).
(3) G. Perny, P. Vandenberghe et B. Laville-Saint-Martin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1727.
(4) A. Segmüller, *Z. Metallkde*, 54, H. 4, 1963.
(5) C. A. Neugebauer, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1096.
(6) R. W. Vook et F. R. L. Schœnig, *Rev. Sc. Instr.*, 34, nº 7, 1963, p. 792.
(7) H. D. Kreith, *Proc. Phys. Soc.*, Londres, B, 69, 1956, p. 180.
(8) Guinier, *Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 464.
(9) G. Perny et coll., *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1618; 252, 1961, p. 4137; 253, 1961, p. 1659.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces solides de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la couche double sur le courant polarographique du cobalt.* Note de MM. **Edgar Verdier** et **François Rouelle**, transmise par M. Georges Champetier.

Lorsqu'on électrolyse une solution de cobalt ou de nickel avec une cathode à gouttes de mercure en présence d'un électrolyte de base concentré et non complexant, on obtient des courbes courant-tension qui présentent des paliers anormaux très inclinés où le courant augmente dans la dernière partie de la vague presque linéairement avec la tension. Gierst et coll. ([1]) ont montré qu'il s'agissait là d'un phénomène dû à l'influence de la couche double, au voisinage de l'électrode, sur une réaction de déshydratation des ions qui précéderait la décharge de l'ion.

Dans le cadre d'une étude approfondie du comportement du cobalt à l'électrode à gouttes de mercure, et en vue de certaines réserves formulées par Vlcek ([2]), il nous a paru intéressant de reprendre ces travaux, d'abord pour le nickel qui a été particulièrement étudié par Gierst, et ensuite pour le cobalt, en utilisant cependant une technique beaucoup plus simple.

Les résultats que nous avons obtenus sont exactement comparables pour les deux métaux. Ils permettent de conclure que le mécanisme de décharge du cobalt est le même que celui du nickel puisque dans les deux cas on vérifie la relation

$$(K k_f t)^{\frac{1}{2}}_{\psi^0} = (K k_f t)^{\frac{1}{2}}_{\psi^0=0} \exp\left(-\frac{2F}{RT}\psi^0\right),$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction chimique qui précède la réaction de transfert d'électrons, k_f la constante de vitesse directe de cette réaction, t le temps de formation de la goutte, et ψ^0 le potentiel électrocinétique à la surface externe de la couche de Helmholtz. Cette valeur est donnée par la relation de Gouy-Chapman :

$$\psi^0 = \frac{2RT}{ZF} \operatorname{arc\,sin} h \frac{q}{\sqrt{c}} \sqrt{\frac{\pi}{RT\varepsilon}},$$

où Z est la valence de l'électrolyte support supposé symétrique, c la concentration de l'électrolyte de base, ε la constante diélectrique de la solution, q la charge de l'électrode à gouttes qui est donnée par 18 Φ où Φ est le potentiel rationnel de Graham appliqué à l'électrode, et π, R, T, et F ont leur signification habituelle. Quant à la valeur de $(K\,k_f\,t)^{1/2}$, qui est connue sous le nom de paramètre de Koutecky, on l'obtient dans des tables ([3]) en fonction du rapport I/I_d où I est le courant cinétique actuellement mesuré sur la courbe polarographique et I_d le courant qu'on observerait au même potentiel si la diffusion seulement était déterminante.

La simplification apportée dans nos mesures consiste essentiellement dans la détermination de I_d à partir de données polarographiques alors que Gierst a utilisé une technique galvanostatique beaucoup plus compliquée, qu'il estime plus précise. La détermination de I_d peut se faire soit en utilisant l'équation d'Ilkovic et en substituant dans celle-ci les caractéristiques du capillaire utilisé et la valeur du coefficient de diffusion [4] de l'ion étudié, soit et peut être plus exactement, en déterminant le courant limite par l'intermédiaire d'un autre ion, de même valence, pour lequel il est possible de mesurer directement et dans les mêmes conditions expérimentales, le courant de diffusion. A partir de celui-ci on peut obtenir la valeur théorique du courant de diffusion du premier ion en le multipliant par le rapport des racines carrées des conductibilités équivalentes limites des deux ions. Les résultats numériques obtenus sont identiques à ceux cités par Gierst pour le nickel.

Malgré le domaine beaucoup plus restreint, pour le cobalt, de la région où le palier est incliné, et où la vitesse de la réaction ne dépend donc pas d'un phénomène de diffusion mais d'une cinétique, on retrouve néanmoins des droites d'une pente de l'ordre de 33 mV^{-1} lorsque l'on trace les courbes $\log (K\, k_f\, t)^{1/2} = f(\psi^0)$ vérifiant ainsi l'équation donnée ci-dessus.

Ces résultats montrent que la décharge des ions cobalt sur une électrode de mercure est précédée, lorsque la concentration de l'électrolyte de base est élevée, d'une déshydratation de l'ion. Une interprétation quantitative des phénomènes peut être donnée en utilisant les équations de Koutecky et Brdicka qui tiennent compte à la fois de la diffusion et de la vitesse de formation de l'espèce réagissante à la surface de l'électrode.

(1) L. Gierst et H. Hurwitz, *Z. Electrochem.*, 64, 1960, p. 36; J. Dandoy et L. Gierst, *J. Electroanal. Chem.*, 2, 1961, p. 116.

(2) A. A. Vlcek, *The polarographic behaviour of co-ordination compounds*, p. 294 (*Progress in Inorganic Chemistry*, 5, Interscience Publishers, New York, 1963).

(3) J. Koutecky, *Chem. Listy*, 47, 1953, p. 323.

(4) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience publishers, New York, 1952.

(*Laboratoire d'Electrochimie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'existence d'une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de nature martensitique dans les alliages* Fe-Cr. Note (*) de MM. **Michel Lacoude** et **Claude Goux**, transmise par M. Georges Chaudron.

La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ d'alliages Fe-Cr à teneur en chrome inférieure à 11 % environ a été suivie par une technique inspirée de la trempe isotherme, la température de « trempe » étant supérieure à la température de maintien initiale. A partir d'une température de « trempe » A_S suffisamment élevée, la transformation de la ferrite en austénite se déroule en deux stades : le premier correspond à une transformation de type martensitique et son importance croît avec la température. La transformation est totalement martensitique à partir d'une température de trempe A_F. Le carbone et l'azote, à très faibles teneurs (quelques dizaines de parties par million) relèvent très sensiblement les températures A_S et A_F.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que la transformation $\delta \rightarrow \gamma$, à la trempe, de certaines alliages Fe-Cr est probablement de nature martensitique. Ce résultat nous avait d'ailleurs été suggéré par des essais d'analyse thermique et par des essais dilatométriques en trempe isotherme : cependant ces deux techniques ne nous avaient fourni que des renseignements fragmentaires. La dilatométrie, en particulier, échouait, parce que la contraction due à la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ était plus ou moins couverte par la contraction due au seul refroidissement.

Nous avons donc pensé trouver des arguments valables en étudiant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ qui amène le même changement de réseau cristallin et nous offre des conditions expérimentales favorables. L'étude a porté essentiellement sur un alliage à 9,8 % de chrome préparé comme nous l'avons indiqué précédemment (1). Les points A_1 et A_3 de l'alliage étaient situés à 810 et 860°C respectivement.

Les mesures de dureté qui ont permis d'établir la figure 1 ont été obtenues de la manière suivante. Chaque échantillon, d'un diamètre de 10 mm environ, était maintenu d'abord à 750°C de manière à lui donner une structure ferritique homogène; il était ensuite plongé pendant une durée strictement contrôlée dans un bain de sel dont la température, variable d'un cas à l'autre, était toujours supérieure à A_1; il était enfin refroidi par trempe à l'eau. Dans ces conditions, l'austénite, éventuellement formée au cours du maintien à température plus élevée, donne de la martensite : celle-ci, par suite du carbone résiduel présent dans l'alliage à une teneur de $100 \cdot 10^{-6}$ environ, est nettement plus dure que la ferrite non transformée. La dureté macroscopique, mesurée par la technique Vickers avec une charge de 20 kg, donne donc directement une idée assez précise de la quantité d'austénite formée par trempe isotherme.

La figure 1 montre nettement que pour des températures de trempe isotherme comprises entre 875°C (A_S) et 960°C (A_F) la transformation s'opère en deux temps. La première phase est très brutale; de plus, le saut de dureté ΔH correspondant dépend étroitement de la température

(d'ailleurs le saut ΔH est pratiquement fonction linéaire de la température). Ces caractéristiques sont typiques d'une transformation athermique et prouvent que cette première phase de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ est de nature martensitique.

Des examens micrographiques nous ont montré que la deuxième phase de la transformation débute d'abord par la croissance des grains d'austénite préalablement formés; il semble qu'ensuite la germination et la croissance de nouveaux grains puissent intervenir. La figure 2, par exemple, montre en A la région d'un grain de ferrite qui a été atteinte par la croissance d'un grain d'austénite.

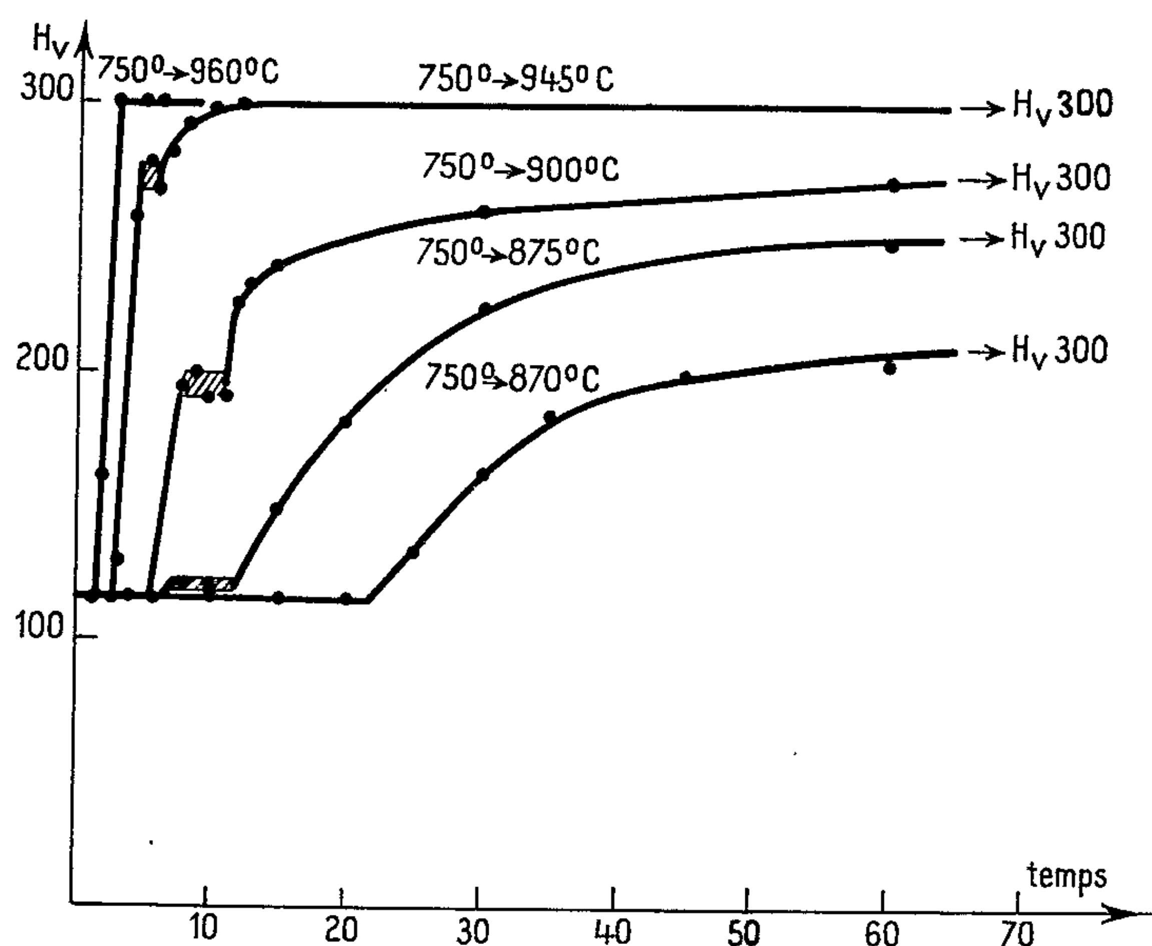


Fig. 1. — Courbes de variation de la dureté en fonction de la durée de trempe isotherme pour diverses températures de trempe.

Cette deuxième phase de la transformation débute après un temps d'incubation d'autant plus long que la température est plus basse et qui, au voisinage de A_s, atteint 12 s environ. Pendant cette durée, la quantité d'austénite formée n'augmente pas et l'on a même observé de manière habituelle mais malheureusement très imprécise une diminution de la dureté pour des temps de maintien croissants : ce phénomène suggère que la croissance des cristaux austénitiques pourrait être précédée d'une sorte de restauration, atténuant les défauts réticulaires qui se seraient produits au cours de la transformation martensitique de la ferrite en austénite.

Au-dessous de la température A_s la transformation débute toujours progressivement : elle se produit par germination et croissance. Le temps d'incubation de cette transformation décroît lorsque la température augmente et descend à un minimum de 22 s environ pour la température A_s. On observe ainsi qu'au voisinage du point A_s, ce temps d'incubation,

correspondant au phénomène de germination, est nettement supérieur à celui de 12 s précédemment indiqué pour la croissance de l'austénite déjà formée. L'intervention de ces deux mécanismes différents est donc soulignée ici de manière caractéristique.

Pour compléter cette étude, nous avons cherché à préciser le rôle du carbone et de l'azote. A cet effet, des échantillons d'un alliage à 9,2 % de chrome et contenant 135.10^{-6} de carbone et 200.10^{-6} d'azote ont été chauffés sous vide; ces teneurs ont été ramenées ainsi au voisinage de 10.10^{-6}. Les mesures de dureté ne sont alors plus utilisables car la dureté d'une martensite aussi faiblement chargée en carbone diffère peu de celle



Fig. 2. — Micrographie montrant la croissance d'un grain d'austénite (contraste de phase interférentiel, G × 1200).

de la ferrite. Par contre, la méthode dilatométrique a donné des résultats très nets (malgré une mise en température plus lente dans le bain de sel qui masque certains détails de la transformation).

La figure 3 représente en effet les courbes obtenues, grâce à un dilatomètre absolu de notre conception, d'une part avec un échantillon normal (c'est-à-dire non purifié) et d'autre part avec un échantillon purifié. On voit que, pour la même température de trempe de 910°C, l'alliage normal se transforme en deux temps; la contraction *ab* correspond à la phase martensitique, elle est suivie d'une phase de croissance visible en *bc*. Pour la même température de trempe, l'alliage décarburé est entièrement transformé avant d'avoir atteint la température d'équilibre et la dilatation *bc* correspond à la fin de l'échauffement de l'échantillon. La température A_F est donc plus basse pour l'alliage purifié. D'une façon plus précise, nous avons obtenu les valeurs suivantes (exprimées en °C) :

	A_1.	A_3.	A_S.	A_F.
Alliage normal	805	865	875	935
» purifié	860	870	875	900

On peut observer sur la figure 3 que l'amplitude de la contraction est plus faible dans le cas de l'alliage purifié : ce fait est en accord avec les conclusions de P. Lehr [(2), (3)] sur l'influence des phénomènes plastiques intervenant au moment de la transformation et qui sont d'autant plus importants que l'alliage est plus pur.

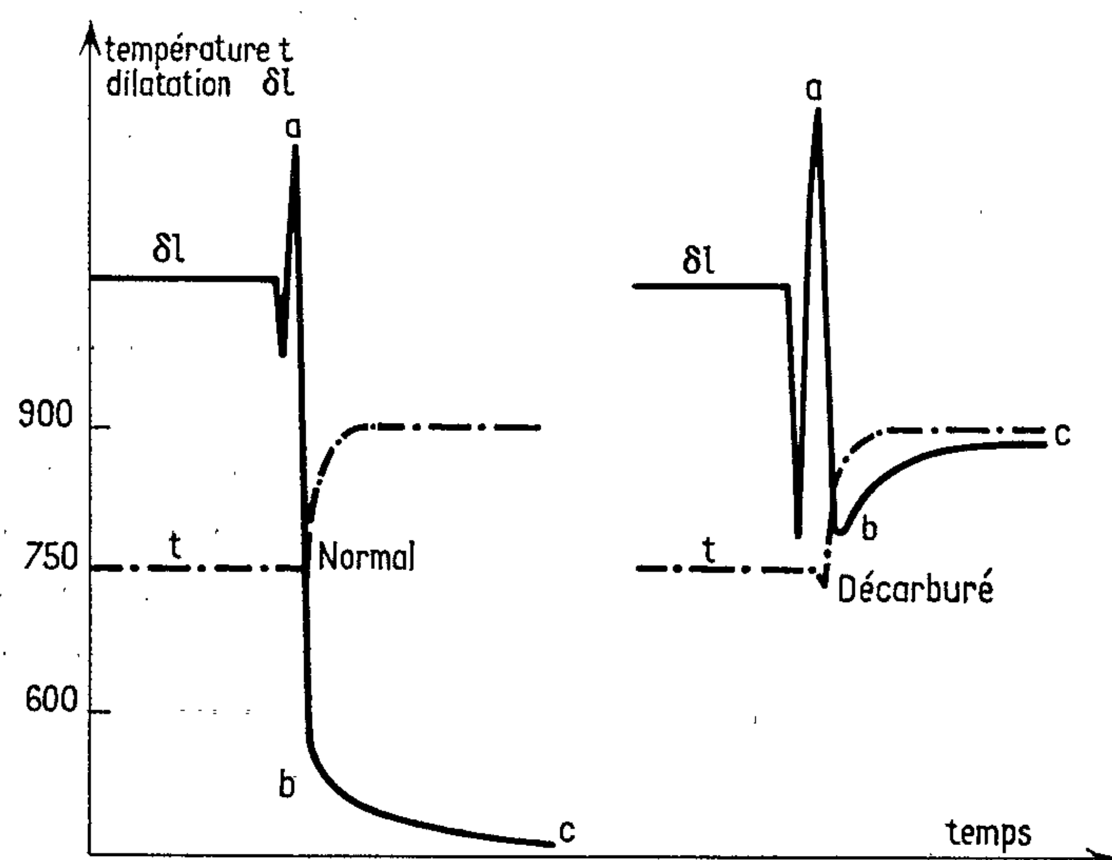


Fig. 3. — Courbes dilatométriques de la transformation à 910°C d'un échantillon normal et d'un échantillon décarburé.

On remarquera pour terminer que le carbone et l'azote, éléments gammagènes, retardent la transformation de la ferrite en austénite. C'est dire que les épithètes « alphagène » ou « gammagène » qui sont définies en se référant à des états d'équilibre, n'impliquent pas forcément que les transformations conduisant à la ferrite ou à l'austénite sont accélérées par la présence d'un élément alphagène ou gammagène respectivement (4).

(*) Séance du 10 août 1964.
(1) M. Lacoude et C. Goux, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1117.
(2) P. Lehr, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1172.
(3) P. Lehr, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 77.
(4) O. A. Boedtker et P. Duwez, Calif. Inst. Tech., W. M. Keck, Laboratory of Engineering Materials, Techn. Rep. n° 3, 1962 et Communication privée.

(Laboratoire de Métallurgie
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.)

MÉTALLURGIE. — *Comportement du zirconium très pur dans l'eau déminéralisée et la vapeur à haute température.* Note (*) de

MM. **Henri Coriou**, **Lucien Grall**, **Maurice Pelras** et **Marc Salesse**, transmise par M. Georges Chaudron.

Une purification poussée du zirconium agit défavorablement sur le comportement du métal dans l'eau déminéralisée à 360°C et surtout dans la vapeur surchauffée à 400°C. L'addition de fer permet de réduire considérablement l'attaque.

La pureté d'un métal est un facteur bien connu pour son influence favorable sur la vitesse et la forme de la corrosion dans les solutions aqueuses. On a toutefois déjà observé que la purification de l'aluminium ([1]) ou du magnésium [([2]), ([3])] se révèle néfaste pour leur résistance à la corrosion dans l'eau déminéralisée, au-dessus d'une certaine température. Il a donc paru intéressant d'étudier le comportement du zirconium très pur dans l'eau déminéralisée et la vapeur à haute température.

Le tableau ci-dessous donne la composition des métaux expérimentés, les teneurs étant exprimées en « parties par million ».

	N_2.	H_2.	Cr.	Ni.	Fe.	Si.	Ti.	Al.
Zirconium très pur............	30	5	5	2	5	8	10	10
Zirconium « Kroll »..........	110	32	95	20	1200	425	10	120

Le zirconium « très pur » provient de la refusion par bombardement électronique d'un métal élaboré par la méthode Van Arkel, des précautions spéciales étant prises au cours de la préparation. Le zirconium « Kroll » est un métal de fabrication industrielle courante. On transforme, par laminage, ces métaux en tôles de 1 mm dans lesquelles on prélève les

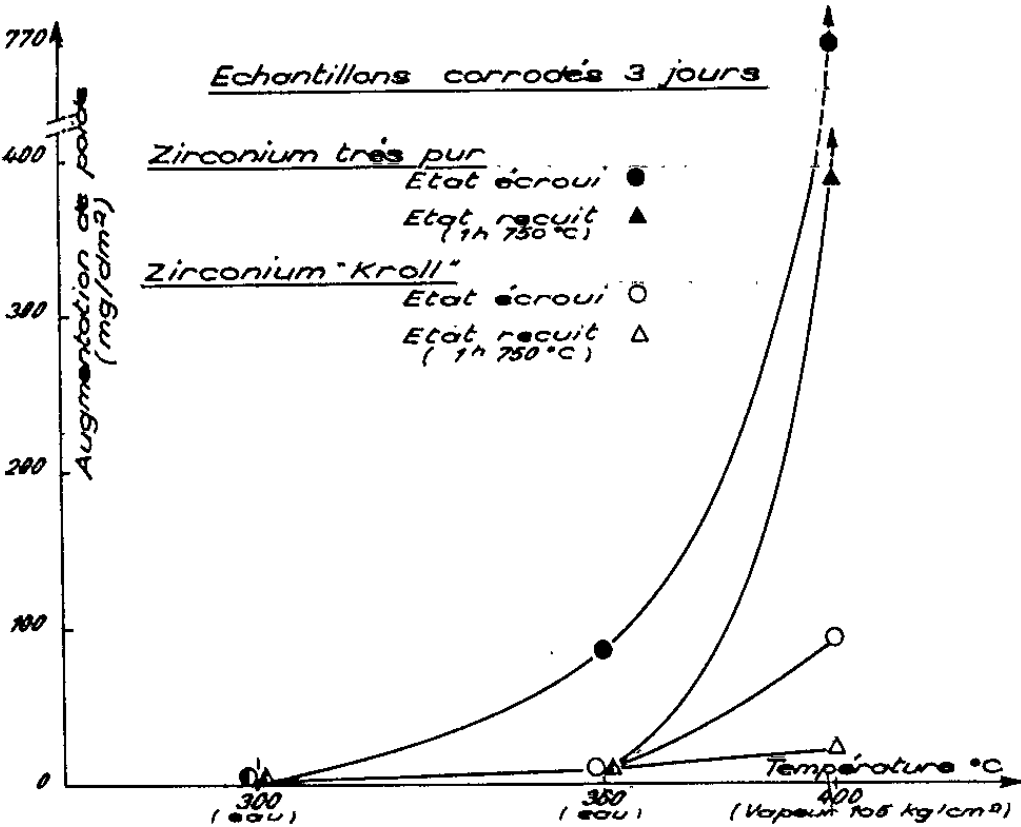


Fig. 1.

échantillons. On procède sur la moitié de ceux-ci à un recuit de 1 h à 750°C sous un vide de 10^{-6} mm de mercure. Tous sont ensuite décapés dans un bain nitrofluorhydrique classique jusqu'à une dissolution de 40 μ par face.

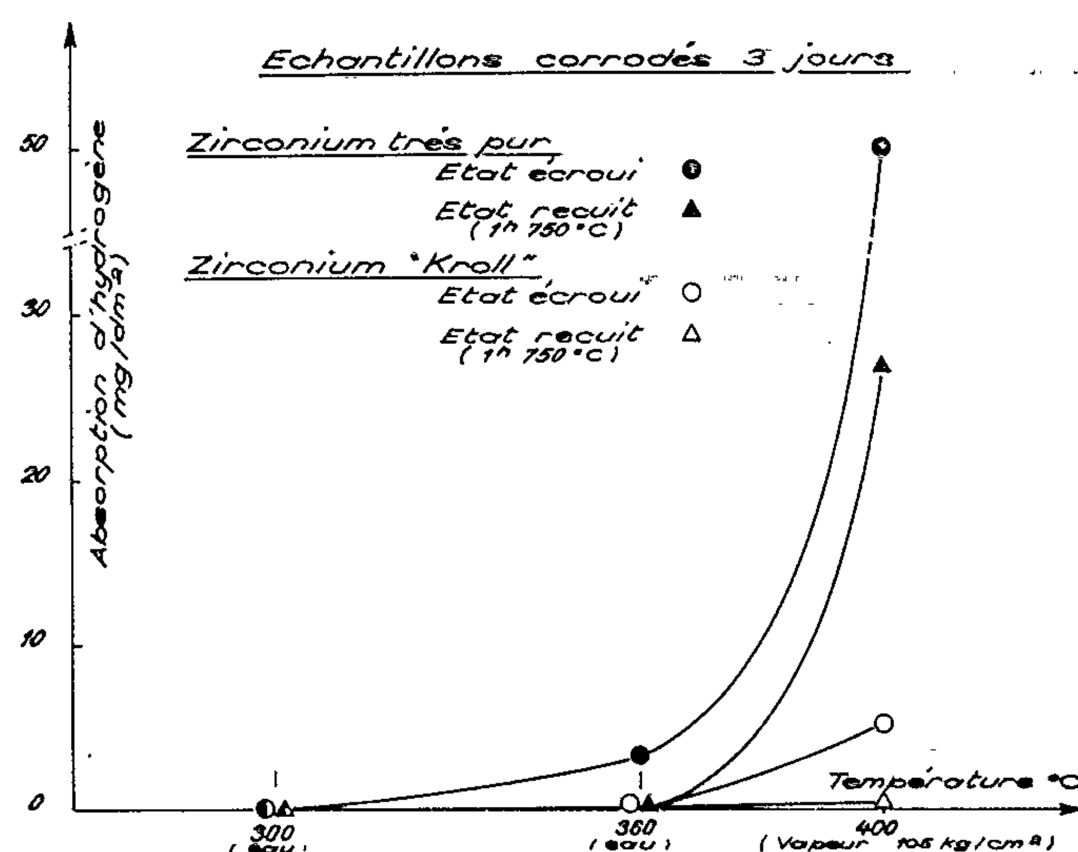


Fig. 2.

On effectue les essais à 300 et à 360°C dans de l'eau déminéralisée et dégazée, ainsi qu'à 400°C (105 kg/cm²) dans de la vapeur obtenue à partir d'eau de même qualité. Les autoclaves sont en acier inoxydable 18/10.

Au cours de la réaction de corrosion : $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H$, une partie de l'hydrogène libéré est absorbée par le métal pour former

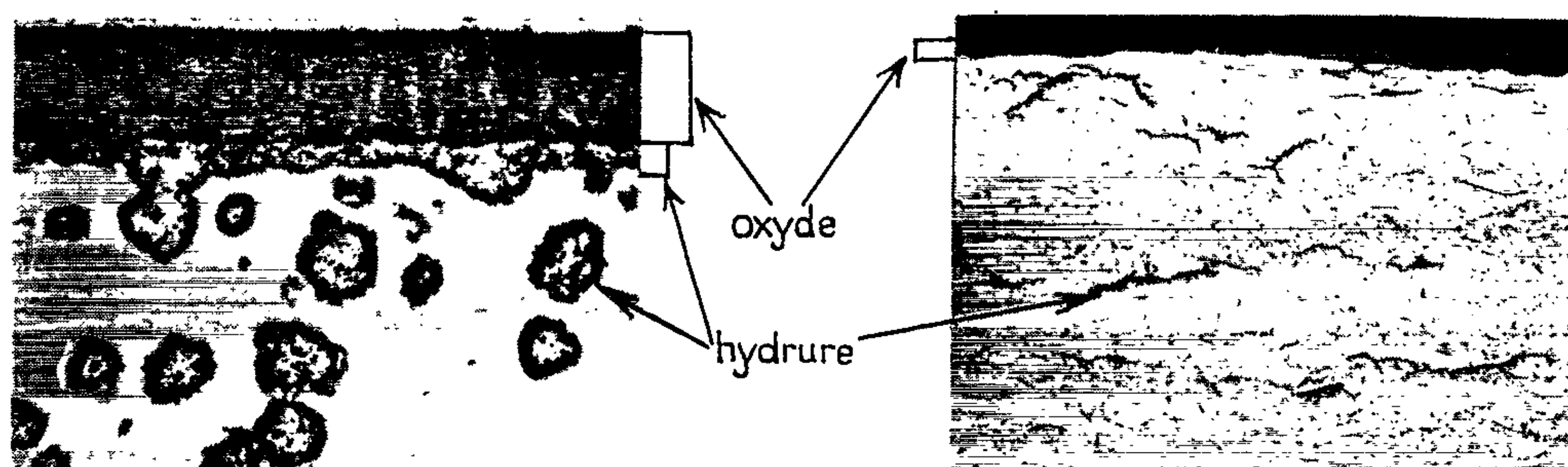


Fig. 3.
Zirconium « très pur » (G × 120).

Fig. 4.
Zirconium « Kroll » (G × 120).

de l'hydrure : $Zr + 2H \rightarrow ZrH_2$. Ce phénomène, étroitement lié à la corrosion, en suit l'évolution. On a donc déterminé, d'une part les augmentations de poids des échantillons, d'autre part l'absorption de l'hydrogène par le métal. On a, en outre, précisé, par examen micrographique sur coupe, la morphologie de l'attaque.

Les figures 1 et 2 montrent le comportement des différents métaux. On constate une corrosion beaucoup plus forte du zirconium « très pur » dans la vapeur à 400°C. Cet effet est également notable dans l'eau à 360°C pour le métal à l'état écroui.

Dans le cas du zirconium très pur, corrodé dans la vapeur à 400°C, la figure 3 met en évidence la formation sur le métal écroui d'une couche d'oxyde épaisse, sous laquelle se développe un film d'hydrure continu. On observe également des inclusions d'hydrure, sous forme d'îlots, en profondeur dans le métal. L'aspect est peu différent sur le métal recuit.

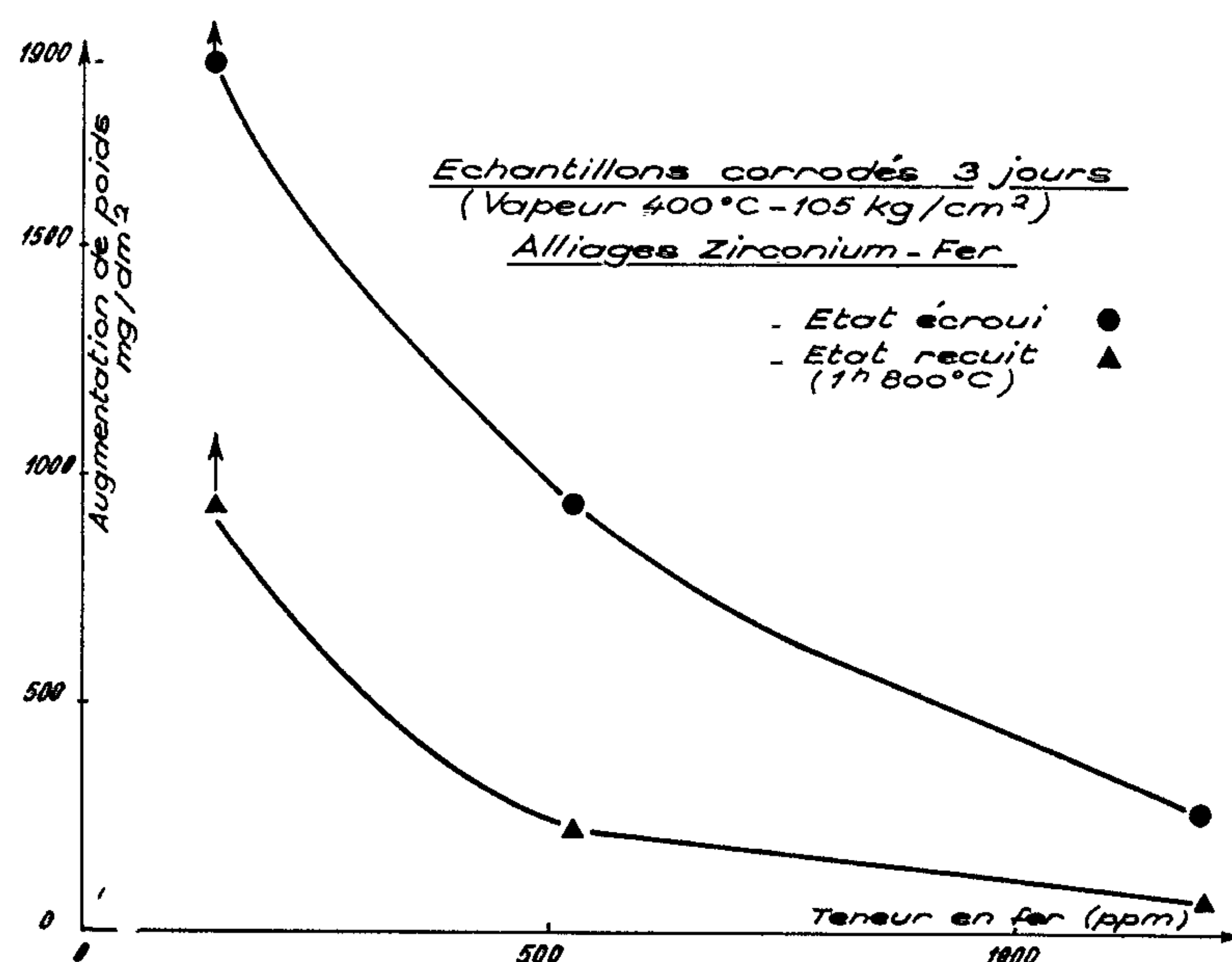


Fig. 5.

Le zirconium « Kroll » présente une couche d'oxyde beaucoup plus mince (*fig.* 4). La répartition de l'hydrure est uniforme dans l'éprouvette; dans ce cas, les inclusions prennent, sur coupe micrographique, l'aspect de filaments.

Ces structures confirment bien la grande différence de vitesse de réaction qui existe entre les deux métaux.

La présence de 1200.10^{-6} de fer dans le zirconium « Kroll » constitue la différence principale avec le métal très pur. On a donc élaboré avec ce dernier trois alliages contenant 140, 525 et 1200.10^{-6} parties de fer.

Des échantillons de ces alliages ont été préparés et étudiés dans la vapeur à 400°C de façon entièrement identique aux essais précédents.

La figure 5 montre que le fer possède effectivement une influence très importante sur la corrosion.

On a donc mis en évidence que le zirconium « très pur » présente, dans l'eau à 360°C et surtout dans la vapeur à 400°C, une corrosion plus

importante que celle du métal industriel. Cette observation, reliée à celle déjà faite sur l'aluminium et le magnésium semble montrer que la présence d'éléments d'alliages (fer principalement), en faible quantité, se révèle indispensable pour un comportement satisfaisant du métal dans l'eau déminéralisée.

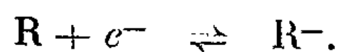
(*) Séance du 3 août 1964.

(1) H. Coriou, L. Grall, J. Hure, P. Lelong et J. Hérenguel, *Revue Métallurgie*, 53, n° 10, 1956, p. 775-790.
(2) Anonyme, *Reactor Handbook*, 1, *Materials*, 1960, New York, Interscience, p. 187.
(3) J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, M. Pelras, G. Plante et M. Salesse, Communication à la 12e Réunion du C. I. T. C. E. (avril 1961), Bruxelles; *Journal des Matériaux nucléaires*, 7, n° 3, 1962, p. 311-319.

(Commissariat à l'Énergie atomique, Département de Métallurgie, C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le rôle de l'énergie de solvatation dans l'étude de la réduction polarographique des hydrocarbures aromatiques.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Issam Jano**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est actuellement admis que les hydrocarbures alternants (R) sont réversiblement réductibles sur l'électrode à goutte de mercure [(1), (2), (3)]; le premier potentiel de réduction est déterminé par la réaction réversible



$$R + e^- \rightleftharpoons R^-.$$

Des formules liant le potentiel de demi-onde polarographique $E^{1/2}$ à l'électroaffinité et l'énergie de solvatation des hydrocarbures ont été établies [(2), (4), (5)]. Nous avons de notre côté, pour le cas des réductions réversibles, dérivé une relation générale qui tient compte des autres termes qui pourraient influencer la valeur caractéristique du potentiel de demi-onde.

Dans le cas où l'électrode de calomel est prise comme l'électrode de référence



$$R + Hg(l.) + Cl^- \rightleftharpoons R^- + HgCl(cr.),$$

on a

$$(1)\qquad E^{\frac{1}{2}} = A - \Delta E_{sol} - (w + w') + kT\left[\ln f + \ln\frac{\gamma_{eq}}{\gamma_{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{2}\ln\left(\frac{D_R}{D_{R^-}}\right) - \ln c\right],$$

où A est l'électroaffinité de l'hydrocarbure R, ΔE_{sol} la différence entre les énergies de solvatation de R et R^-, w l'énergie de la transformation $HgCl(cr.) \to Hg(l.) + Cl^-$, k la constante de Boltzman, f le rapport des fonctions de répartitions, γ_{eq} le rapport des coefficients d'activité correspondant à l'équilibre, $\gamma_{1/2}$ ce même rapport correspondant à la valeur $E^{1/2}$, D_R et D_{R^-}, les coefficients de diffusion respectifs de R et R', C le rapport des concentrations $C_{HgCl}/(C_{Hg}C_{Cl^-})$, w' l'énergie nécessaire aux autres transformations qui pourraient intervenir au cours de la réaction comme, par exemple, l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode à mercure de l'hydrocarbure et de l'ion négatif correspondant.

Nous avons calculé les électroaffinités d'une série d'hydrocarbures alternants par une méthode introduisant la correction d'effet de charge, sur deux paramètres : l'intégrale monocentrique et l'énergie W_{2p}, procédant ainsi comme dans la méthode proposée par Hoyland et Goodman (6), mais en ne considérant pas la correction de déformation σ. Les β cœurs sont calculés en fonction des longueurs de liaison estimées à partir de la notion de notation de liaison (7).

Si l'on porte sur un graphique les affinités électroniques ainsi calculées en fonction des potentiels de demi-onde mesurés (3), on constate que les hydrocarbures se groupent en familles, chacune d'entre elles correspondant à un type particulier de géométrie, acène, phène, etc. (*fig.* 1).

Composé.	N° correspondant dans les figures.	A, à une constante près (eV).	$-E_{\frac{1}{2}}$ (V).	$E_{\frac{1}{2}} - A$ (eV).	$\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{Q_i Q_j}{R_{ij}}$ (e^2/Å).
Naphtalène	1	−1,325	1,98	−0,65	0,212 355
Anthracène	2	−0,476	1,46	−0,98	0,180 775
Tétracène	3	+0,130	1,135	−1,27	0,159 895
Pentacène	4	+0,555	0,86	−1,42	0,144 55
Phénanthrène	5	−0,919	1,935	−1,02	0,186 41
1.2-benzonaphtacène	7	+0,180	1,19	−1,37	0,149 09
1.2-benzopentacène	8	+0,580	0,945	−1,53	0,136 935
Triphénylène	9	−0,754	1,97	−1,22	0,170 270
1.2-3.4-dibenzanthracène	10	−0,281	1,54	−1,26	0,152 31
1.2-3.4-dibenzonaphtacène	11	+0,235	1,205	−1,44	0,142 15
Chrysène	12	−0,606	1,805	−1,20	0,165 105
1.2-5.6-dibenzanthracène	13	−0,278	1,545	−1,27	0,151 345
1.2-7.8-dibenzonaphtacène	14	+0,222	1,25	−1,47	0,139 765

Si l'on porte au contraire la quantité $E^{1/2} - A$ en fonction de $-\Delta E_{sol}$, ce terme étant calculé par le procédé proposé par Peradejordi ([8]), la séparation en familles disparaît (*fig.* 2), ce qui semble montrer que la quantité $E^{1/2} - A$ varie comme $1/2\sum_{i} Q_i^2/r_i + \sum_{i>j} Q_i Q_j/r_{ij}$ où les Q_i sont les charges nettes de l'ion.

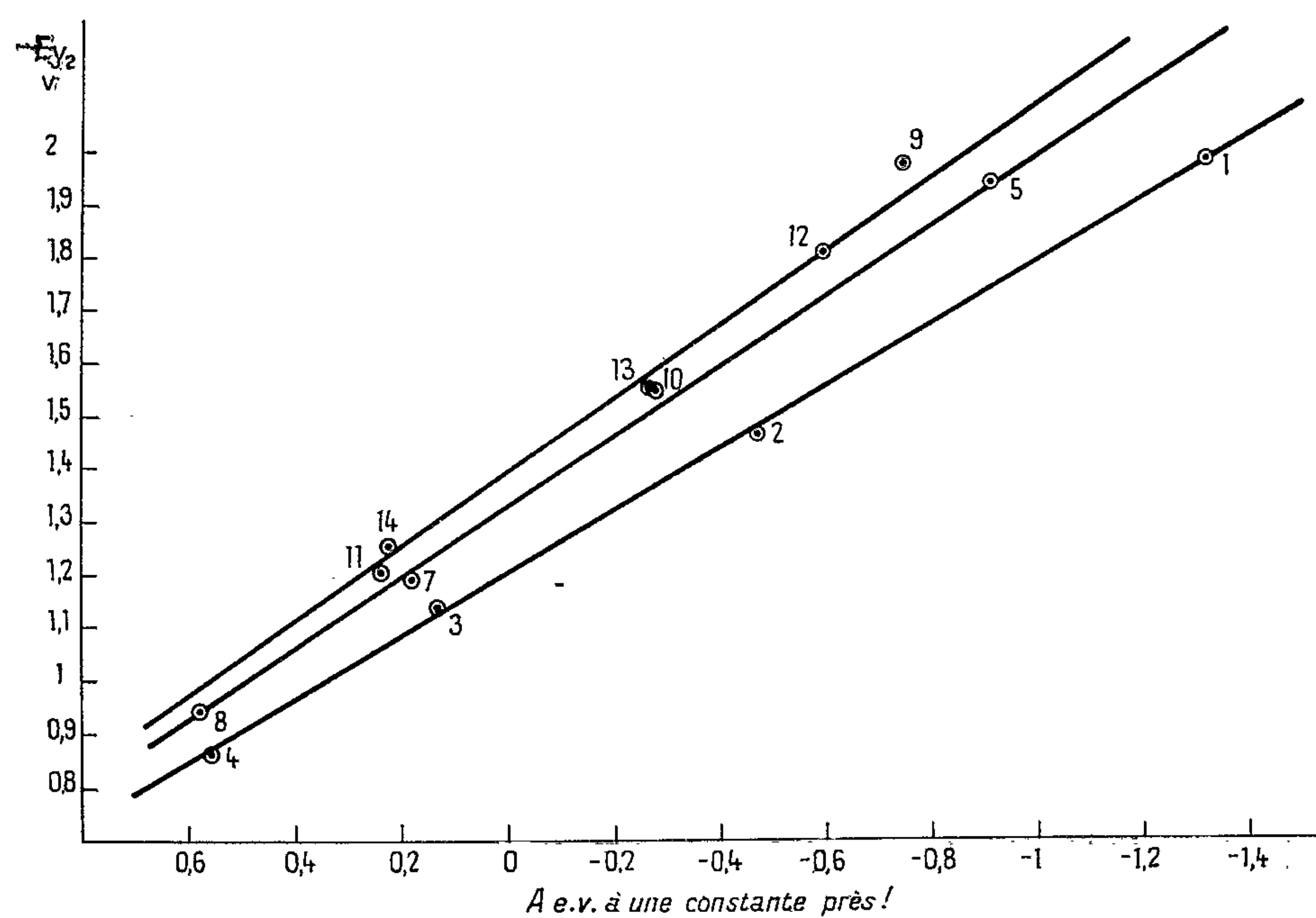


Fig. 1.

Les deux droites correspondant aux familles de composés 9 à 14 sont confondues car leur géométrie est très voisine.

Il est raisonnable de considérer comme pratiquement constants les termes se trouvant dans le crochet de la formule (1) ainsi que w; s'il en est ainsi il en résulte que la quantité $\Delta E_{sol} + w'$ est une fonction linéaire de A et que cette fonction varie d'une famille d'hydrocarbures à une autre selon la géométrie. Or ΔE_{sol} dépend de la taille de la molécule, ce qui veut dire que w' en dépend aussi. En toute rigueur, la quantité $E^{1/2} - A$ ne représenterait la variation d'énergie de solvatation à une constante près que dans le cas, assez improbable, où $w' = 0$.

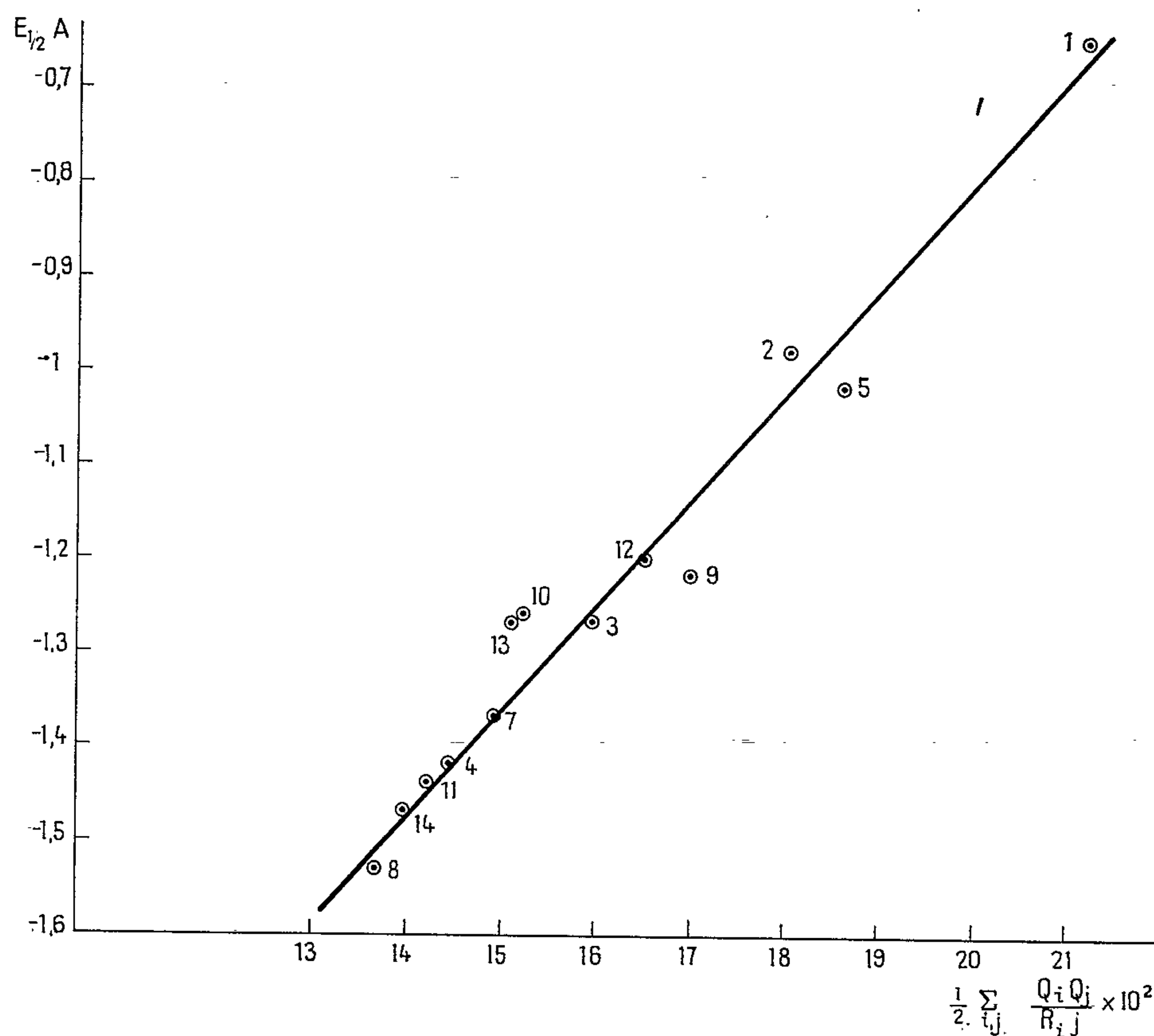


Fig. 2.

On a constaté que les $E^{1/2}$ des hydrocarbures mesurés, soit avec le 2-méthoxyéthanol, soit le diméthylformamide utilisé comme solvant, sont sensiblement égaux [9], ceci indique que la quantité $(\Delta E_{sol} + w')$ est pratiquement constante pour les deux solvants, si w' est uniquement dû à l'adsorption. ΔE_{sol} sera effectivement constant pour les deux solutions et il est probable que les constantes diélectriques « effectives » soient les mêmes pour les deux solutions.

Toutefois, il faudrait aussi prendre en considération la possibilité de formation de paires d'ions entre le cation de l'électrolyte support, généralement dans ces études $(n\,\mathrm{But})_4N^+$, et l'ion négatif obtenu par réduction

de l'hydrocarbure. Ces paires d'ions pourraient contribuer fortement à l'énergie de solvatation, mais il ne semble pas que l'existence de telles paires d'ions ait pu actuellement être démontrée.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) H. A. Laitinen et S. Wawzonek, *J. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1765.
(2) G. J. Hoijtink et J. Van Schooten, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 1089.
(3) I. Bergman, *Trans. Faraday Soc.*, 50, n° 8, 1954, p. 829.
(4) F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 602.
(5) R. M. Hedges et F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 950.
(6) Hoyland et Goodman, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 12.
(7) R. Daudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1035; O. Chalvet, *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 75, 1956, p. 385.
(8) Peradejordi, *Cahiers de Physique*, 17, 1963, p. 393.
(9) Streitweiser, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2316.

CHIMIE MINÉRALE. — *Transformation d'un cobaltioxalate en cobaltammine en présence d'oxalate d'ammonium.* Note de Mlle **Yvette Wormser** et M. **Roland Contant**, transmise par M. Georges Champetier.

L'examen des produits formés au cours de l'oxydation de Co_{II} par H_2O_2 en présence de $C_2O_4(NH_4)_2$, permet de mettre en évidence, à côté du sel de Durrant et du trioxalate cobaltique, une cobaltammine, qui semble dériver par condensation d'un complexe voisin de $[Co(C_2O_4)(NH_3)_2]NH_4$. L'étude spectrophotométrique du mécanisme de cette réaction montre qu'une transformation directe du sel de Durrant en un mélange équimoléculaire de trioxalate et d'ammine peut se produire en solution en présence de $C_2O_4(NH_4)_2$.

L'oxydation des sels de Co_{II} par H_2O_2 en présence d'oxalates alcalins conduit à la formation du sel de Durrant $\left[(C_2O_4)_2Co\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Co(C_2O_4)_2\right]^{4-}$ et du trioxalate $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$. L'étude de cette réaction, entreprise précédemment en présence de $C_2O_4K_2$ (1) a été poursuivie également en présence de $C_2O_4(NH_4)_2$. Un mélange de 0,15 mole de C_2O_4Co et de 0,25 mole de $C_2O_4(NH_4)_2$ dans 100 ml d'eau est porté 15 mn à l'ébullition; après filtration de l'excès de C_2O_4Co la solution de cobalto-oxalates formés, maintenue entre 40 et 50°C, est additionnée goutte à goutte d'eau oxygénée à 110 volumes. La solution passe du rose au vert, ce qui correspond à la formation du complexe $\left[(C_2O_4)_2Co\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Co(C_2O_4)_2\right](NH_4)_4$, aq., homologue du sel normal de Durrant, dont les conditions de préparation seront précisées dans une publication ultérieure (2). A partir d'environ 40 ml de H_2O_2, on observe un bleuissement de la solution au cours du temps, ce qui manifeste une transformation que nous étudions ici.

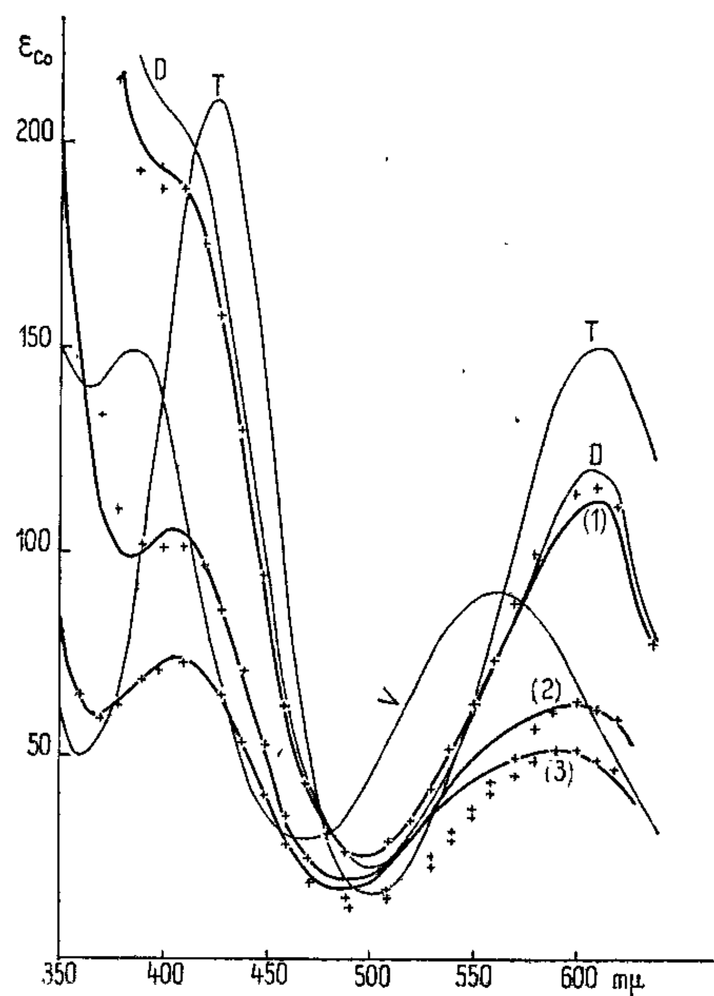
L'examen des spectres montre un déplacement des maximums vers les plus petites longueurs d'onde par rapport au spectre du sel de Durrant, ainsi que du trioxalate, déplacement qui ne peut non plus s'attribuer à la présence du sel cobalteux dont l'absorption dans ce milieu, sauf vers 530 mμ, est très faible par rapport à celle des complexes cobaltiques.

Une précipitation ménagée par l'alcool permet d'éliminer une grande proportion du sel cobalteux non oxydé et de $C_2O_4(NH_4)_2$; par évaporation sous vide de la solution filtrée on obtient un produit bleu violet, partiellement soluble dans un mélange d'eau et d'alcool, en donnant une solution verte présentant le spectre du trioxalate. Le résidu violet est encore peu homogène : sous l'action de l'eau on sépare environ 10 % d'oxalate cobalteux; il reste une solution violette dont l'analyse, rapportée à la fraction soluble du solide, est pour une préparation : Co, 0,236 at. %; C_2O_4, 0,474 mol. %; NH_3 (par Kjeldahl), 1,04 mol. % soit $2C_2O_4$ et 4,4 $(NH_3 + NH_4)$ pour 1 Co.

Son spectre (V) est différent de ceux du sel de Durrant (D) et du trioxalate (T) (*fig.*).

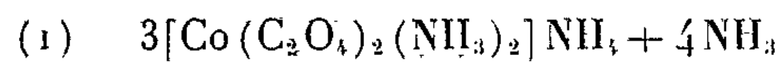
La polarographie montre que Co est sous forme cobaltique ([3]).

Des expériences d'électrophorèse sur papier, par comparaison avec le sel de Durrant et le trioxalate, montrent que ces trois complexes migrent vers l'anode, la vitesse de déplacement étant la plus grande pour le trioxalate et la plus petite pour ce sel violet. Le sel violet est donc également un complexe anionique; sa charge par atome de cobalt est vraisemblablement inférieure à celle des deux colbati-oxalates.

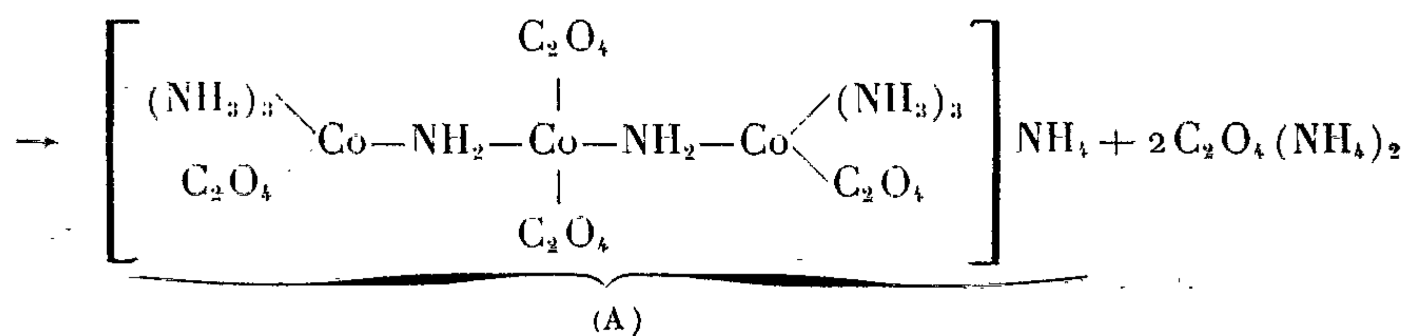


Ces résultats obligent à admettre que l'ammoniaque est au moins en partie sous forme de cobaltammine; il peut s'agir d'un complexe voisin de $[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]NH_4$, préparé par Kranig ([4]). Il est d'ailleurs vraisemblable qu'on a affaire à un mélange de complexes qui évoluent avec condensation : en effet les résultats analytiques et les spectres varient un peu d'un échantillon à l'autre et pour un même échantillon en fonction du temps.

La proportion d'azote plus élevée que dans le sel de Kranig peut s'expliquer par une condensation en présence de NH_3 telle que



(1) $3[Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]NH_4 + 4NH_3$

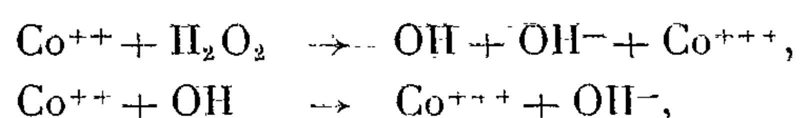


$$\rightarrow \underbrace{\left[\begin{matrix} (NH_3)_3 \\ C_2O_4 \end{matrix} \!\!>\! Co-NH_2-\underset{C_2O_4}{\overset{C_2O_4}{Co}}-NH_2-Co\!<\!\! \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ C_2O_4 \end{matrix} \right]}_{(A)} NH_4 + 2C_2O_4(NH_4)_2$$

La composition pour $A + 2C_2O_4(NH_4)_2 + 19\,H_2O$ est : Co, 0,238 at. %; C_2O_4, 0,475 mol. %; $NH_4 + NH_3 + NH_2$, 1,03 mol. %, ce qui correspond bien aux résultats analytiques ci-dessus.

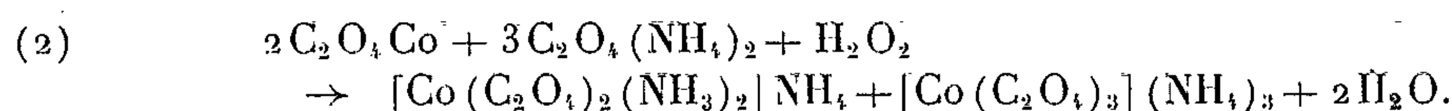
On observe donc, au cours de l'addition de H_2O_2 à une solution de C_2O_4Co dans $C_2O_4(NH_4)_2$, la formation d'une ammine. Cette réaction est inattendue, la préparation des cobaltammines s'effectuant toujours en présence de NH_3. Il faut donc admettre ici que NH_3 est formé à partir de l'ion NH_4^+; effectivement on peut mettre en évidence un dégagement de NH_3 au cours de cette réaction.

Mécanisme de la formation d'ammine. — *a.* Cette réaction peut s'effectuer à partir du sel cobalteux présent en solution; en effet sous l'action de H_2O_2 il donne naissance à la chaîne de réactions :



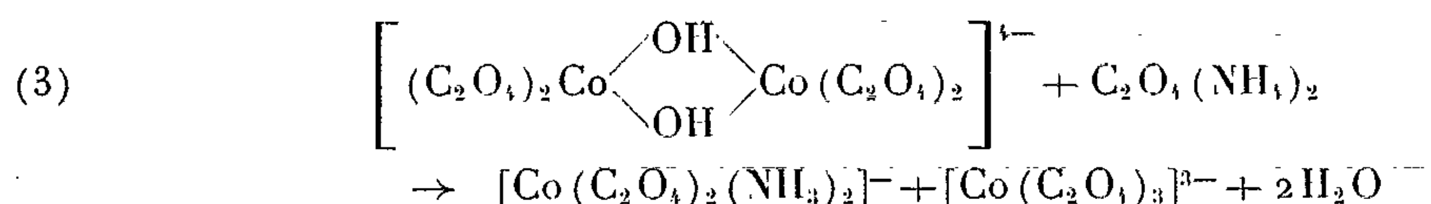
$$Co^{++} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^- + Co^{+++},$$
$$Co^{++} + OH \rightarrow Co^{+++} + OH^-,$$

d'où mise en liberté de NH_3 par action des ions OH^- ainsi produits sur NH_4^+; la réaction globale produite sera par exemple de la forme



$$(2)\qquad 2C_2O_4Co + 3C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow [Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]NH_4 + [Co(C_2O_4)_3](NH_4)_3 + 2H_2O.$$

b. Elle peut aussi s'interpréter par une transformation directe du sel de Durrant :



$$(3)\qquad \left[(C_2O_4)_2Co\begin{smallmatrix}OH\\ OH\end{smallmatrix}Co(C_2O_4)_2\right]^{4-} + C_2O_4(NH_4)_2 \rightarrow [Co(C_2O_4)_2(NH_3)_2]^- + [Co(C_2O_4)_3]^{3-} + 2H_2O$$

Ces hypothèses conduisent toutes deux à un mélange en proportions équimoléculaires du trioxalate et de l'ammine.

Action de $C_2O_4(NH_4)_2$ *sur le sel de Durrant.* — On peut admettre que la réaction globale (2) puisse s'effectuer au moins partiellement, par le processus indiqué, quand Co^{++} est en présence de H_2O_2. Mais la réaction (3) est beaucoup moins évidente, c'est pourquoi il est intéressant de vérifier si elle peut se faire c'est-à-dire si la transformation directe du sel de Durrant en ammine peut se produire sous l'action de $C_2O_4(NH_4)_2$, en l'absence de H_2O_2. Pour ce contrôle nous avons suivi par spectrophotométrie l'évolution du sel de Durrant d'ammonium dans une solution de $C_2O_4(NH_4)_2$ 0,2 M à 45°C; les spectres (1), (2) et (3) sont obtenus après 30, 90 et 150 mn.

On constate une réduction partielle en sel cobalteux [5], qui se manifeste par une diminution du coefficient d'absorption rapporté au cobalt total ε_{Co} ; on observe d'autre part un déplacement des maximums vers les plus petites longueurs d'onde, analogue à celui que nous avons observé dans l'étude des produits isolés précédemment.

On peut calculer dans l'hypothèse de la réaction (3) les proportions de sel de Durrant, de trioxalate et d'ammine à partir de ces trois spectres, pour contrôler si la réaction (3) est admissible; il faut également tenir compte dans ce calcul du sel cobalteux formé par réduction directe du sel de Durrant [6]; les résultats obtenus sont :

	Sel de Durrant (%).	Trioxalate (%).	Cobaltammine (%).	Sel cobalteux (%).
(1).................	91,2	2,9	2,9	3
(2).................	32	12,5	12,5	43
(3).................	5	21,5	21,5	52

Les valeurs calculées pour différentes longueurs d'onde à partir de ces proportions sont représentées par des croix sur la figure; en tenant compte de l'erreur admissible [7], on voit que la concordance avec les mesures est assez bonne pour qu'on puisse admettre que la réaction (3) s'effectue dans ces conditions.

On observe une évolution analogue en utilisant le sel normal de Durrant (sel de potassium) au lieu du sel d'ammonium.

En présence de H_2O_2 l'évolution est analogue; un excès de trioxalate, qui peut être formé par action de H_2O_2 sur le sel cobalteux, paraît se produire dans ces conditions.

Le sel de Durrant peut donc se transformer directement, en solution, en présence d'oxalate d'ammonium, en un mélange de trioxalate et de cobaltammine.

(1) Y. WORMSER et G. HERVÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1534.

(2) La méthode de préparation de ce sel indiquée par Durrant s'est révélée inapplicable.

(3) Résultats à publier.

(4) *Thèse*, Paris, 1928.

(5) Le sel de Durrant est assez instable en solution et se réduit spontanément peu à peu.

(6) Le calcul se conduit de la façon suivante : selon la réaction (3) il se forme un mélange équimoléculaire de trioxalate et d'ammine; en admettant pour l'ammine le spectre (V), on peut calculer le spectre correspondant à un mélange équimoléculaire de ces deux complexes.

La proportion de sel cobalteux se calcule pour $\lambda = 590$ mμ, longueur d'onde pour laquelle le mélange de ces deux complexes a la même absorption que le sel de Durrant.

Le calcul des proportions respectives du sel de Durrant et du mélange trioxalate ammine a été effectué pour $\lambda = 420$ mμ.

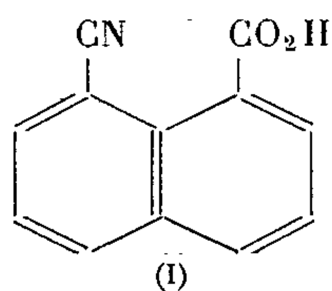
(7) L'erreur pourrait peut-être être diminuée à partir du spectre du sel de Kranig.

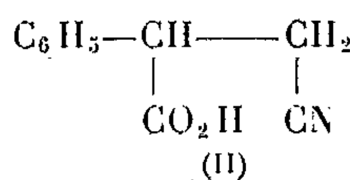
(*Laboratoire de Chimie IV*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

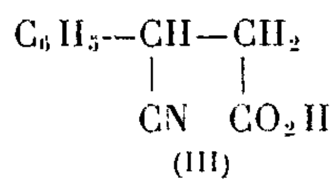
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action de l'ammoniac sur les chlorures des acides succiniques α, α-disubstitués : préparation d'acides-nitriles succiniques.* Note de MM. **André Foucaud** et **Paul Plusquellec**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action de l'ammoniac sur le produit brut de chloruration de l'acide phénylsuccinique, on obtient les deux acides-nitriles succiniques correspondants. Par contre, la réaction faite avec les acides α-phényl α-benzylsuccinique et α, α-diphénylsuccinique ne conduit qu'à l'acide β-cyanopropanoïque α, α-disubstitué correspondant, accompagné toutefois, dans le dernier cas, de β, β-diphényl α-cyanoacrylamide, par suite d'une transposition.

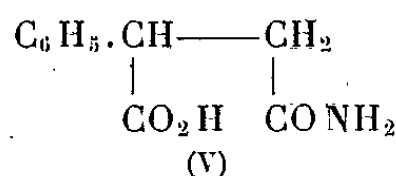
L'action de l'ammoniac sur certains chlorures de diacides a permis de préparer les acides-nitriles correspondants, qu'on peut isoler lorsqu'ils sont suffisamment stables. Ainsi, Davies et Laeyer ([1]) ont obtenu l'acide cyano-8 naphtoïque (I) à partir du diacide correspondant; Wideqvist ([2]) a préparé l'acide β-cyano β-phénylpropanoïque (II) à partir du chlorure de l'acide phénylsuccinique (IV, $R = C_6H_5$, $R' = H$). Cependant, dans ce cas, par suite de la dissymétrie de l'acide de départ, on peut prévoir la formation des deux acides-nitriles isomères (II) et (III). Nous nous sommes proposé de vérifier ce point et de généraliser la réaction des chlorures de diacides avec NH_3 afin d'obtenir les acides-nitriles dérivant des acides succiniques α, α-disubstitués.

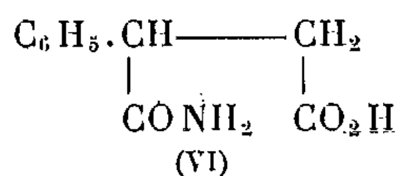


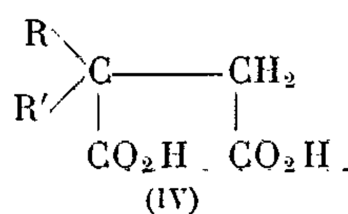




1° *Acide phénylsuccinique.* — Nous avons reproduit la réaction de NH_3 sur le chlorure de l'acide phénylsuccinique. Afin de doser commodément les deux acides-nitriles (II) et (III) éventuellement formés, nous les avons transformés, par hydrolyse en milieu acide, en acides-amides correspondants, qui sont stables. Ceux-ci sont aisément séparables, soit par chromatographie de partage ([3]), soit, plus rapidement mais plus approximativement, par cristallisations fractionnées. L'α-acide (V), qui est le moins soluble dans l'alcool, est cristallisé dans l'éthanol à 80 % (Rdt 75 %, F 168-169°, spectre infrarouge : 1690 et 1639 cm⁻¹). L'α'-acide (VI) est recristallisé dans l'éthanol à 20 % (Rdt 25 %, F 171°, spectre infrarouge : 1703, 1654 et 1647 cm⁻¹).

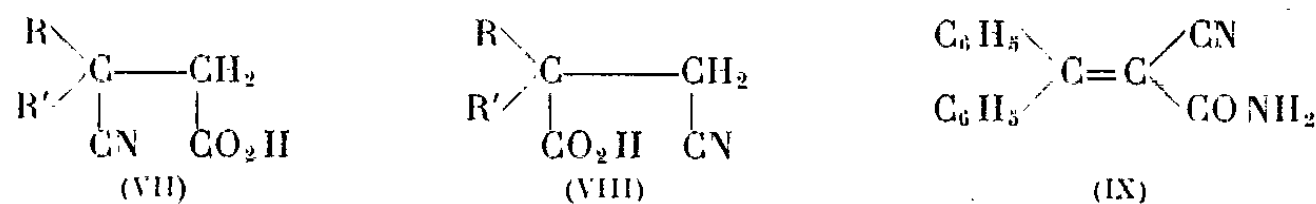






2° *Acide α-phényl α-benzylsuccinique.* — Le chlorure de l'acide α-phényl α-benzylsuccinique est obtenu par action de PCl_5 sur le diacide (IV, R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$). Traité par NH_3, ce chlorure ne conduit qu'à un seul acide-nitrile, $C_{17}H_{15}NO_2$, 1/2 H_2O, F 175°, Rdt 90 %. Cet acide diffère de l'α-nitrile α'-acide (VII, R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$) déjà connu ([4]). Nous lui avons attribué la formule (VIII, R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$).

Spectres infrarouges : acide (VII, R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$) : $\nu_{C=O} = 1708\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2241\ cm^{-1}$ (nujol); acide (VIII, R = C_6H_5, R' = $C_6H_5.CH_2$) : $\nu_{C=O} = 1727\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2259 cm^{-1}$.

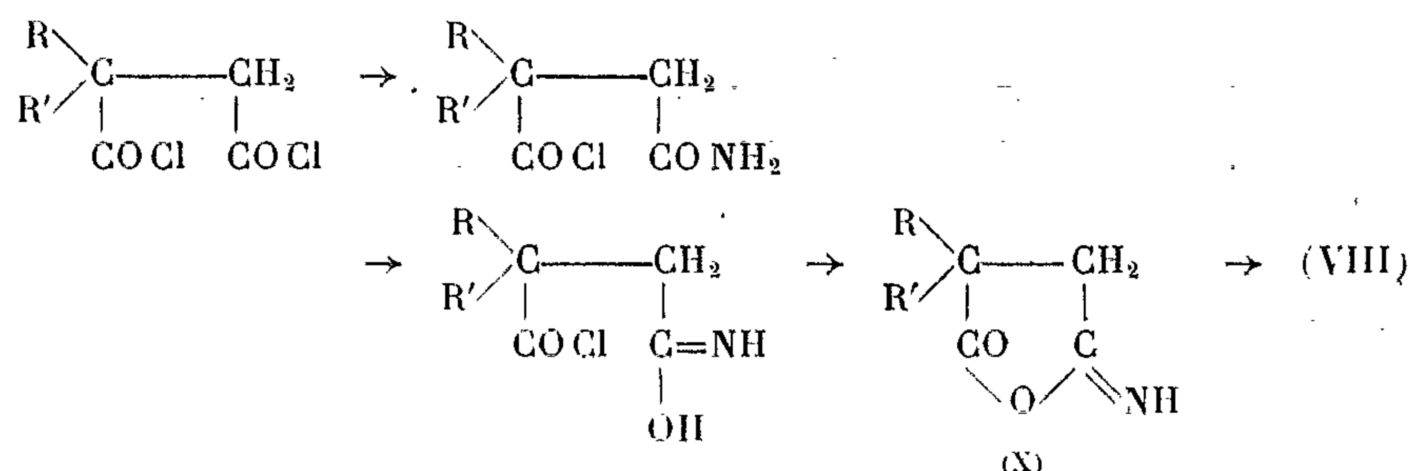


3° *Acide α, α-diphénylsuccinique.* — Le diacide α, α-diphénylsuccinique (IV, R = R' = C_6H_5) est traité par PCl_5. Le produit brut de la chloruration, mis en solution dans le dioxanne, est soumis à l'action de NH_3. On obtient un acide-nitrile, $C_{16}H_{13}NO_2$, F 176-178°, Rdt 40 %, différent de l'α-nitrile α'-acide (VII, R = R' = C_6H_5) déjà connu ([5]), ce qui nous a conduits à lui attribuer la formule (VIII, R = R' = C_6H_5).

Spectres infrarouges : acide (VII, R = R' = C_6H_5) : $\nu_{C=O} = 1699\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2237\ cm^{-1}$ (nujol); acide (VIII, R = R' = C_6H_5) : $\nu_{C=O} = 1718\ cm^{-1}$, $\nu_{C\equiv N} = 2268\ cm^{-1}$.

La partie non acide du produit de la réaction fond à 240° après recristallisation dans l'éthanol à 95° et se révèle être identique au cyano-2 diphényl-3.3 propène-2 amide (IX) ([6]), Rdt 40 %. Ce composé inattendu, qui est aussi abondant que l'acide-nitrile prévu, ne peut prendre naissance qu'à la suite d'une transposition dont le mécanisme est en cours d'étude.

D'après Wideqvist ([2]), les acides-nitriles se forment à partir du chlorure de diacide par l'intermédiaire d'une forme iminée (X) résultant de l'attaque de l'un des deux groupements COCl par NH_3, suivie d'une cyclisation, selon le schéma suivant :



La formation de l'α-acide (VIII) plutôt que celle de l'α'-acide (VII) à partir des chlorures d'acides α, α-disubstitués peut s'interpréter par

une attaque préférentielle de l'ammoniac sur le groupement COCl le moins encombré stériquement, tout comme l'estérification ménagée de ces diacides se fait préférentiellement sur le carboxyle le moins encombré, en donnant l'α-acide α'-ester correspondant ([7]). Par contre, l'acide phénylsuccinique apparaît comme étant moins dissymétrique, aussi bien dans l'action de NH_3 sur le chlorure d'acide que lors de son estérification; les deux isomères (acides-nitriles ou acides-esters) prennent alors naissance.

Conclusion. — Ainsi, l'action de l'ammoniac sur les chlorures des acides α, α-diphénylsuccinique et α-phényl α-benzylsuccinique constitue une méthode de préparation des α-acides α'-nitriles (VIII), inconnus jusqu'à ce jour. Ces acides sont aussi résistants vis-à-vis de l'hydrolyse à froid que leurs isomères, les α-nitriles α'-acides (VII).

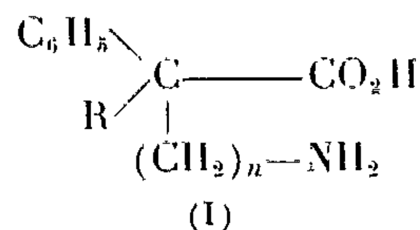
([1]) W. Davies et G. W. Laeyer, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1124.
([2]) S. Wideqvist, *Ark. Kemi*, 7, 1954, p. 117.
([3]) A. Foucaud, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 873.
([4]) F. Salmon-Legagneur et H. Le Moal, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 126.
([5]) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1507.
([6]) R. Carrie et M. Bargain, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1962.
([7]) H. Le Moal, *Ann. Chim.*, 12, 1953, p. 8.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'ω-aminoacides α-substitués α-phénylés.*
Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

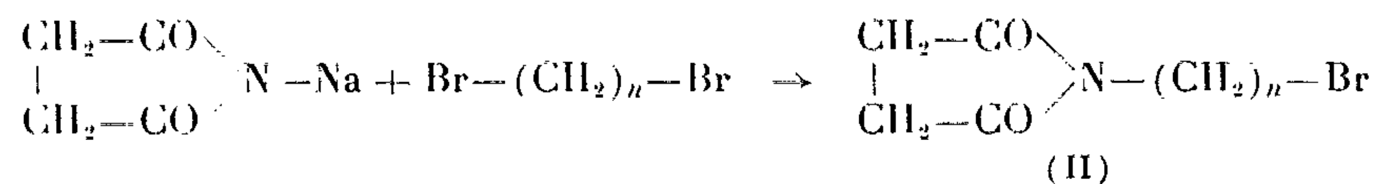
La synthèse d'ω-aminoacides α-substitués α-phénylés peut être réalisée en utilisant comme agents de synthèse les ω-bromoalcoylsuccinimides qu'on fait réagir sur les dérivés sodés du phénylacétonitrile ou de ses homologues α-substitués. Les rendements de la méthode sont généralement bons et les aminoacides s'isolent facilement.

Dans de précédentes publications ([1]), nous avons donné une méthode de préparation des acides δ-aminopentanoïques α, α-diphénylés ou α-phénylés α-alcoylés en utilisant comme agents de synthèse le bromopropylphtalimide ou le bromopropylsuccinimide. La présente Note décrit une généralisation de cette méthode que nous avons étendue à l'obtention d'acides ω-aminés du type (I) :

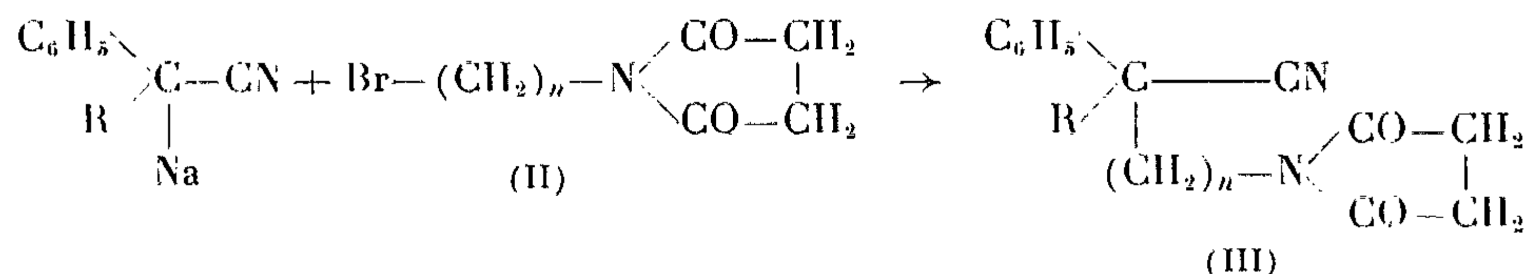


pour des valeurs de n absolument quelconques, même élevées.

Les agents de synthèse utilisés ont été les ω-bromoalcoylsuccinimides (II) qu'il nous a été relativement facile de préparer par semi-réaction des α, ω-dibromoalcanes sur le succinimide sodé ([2]) suivant :

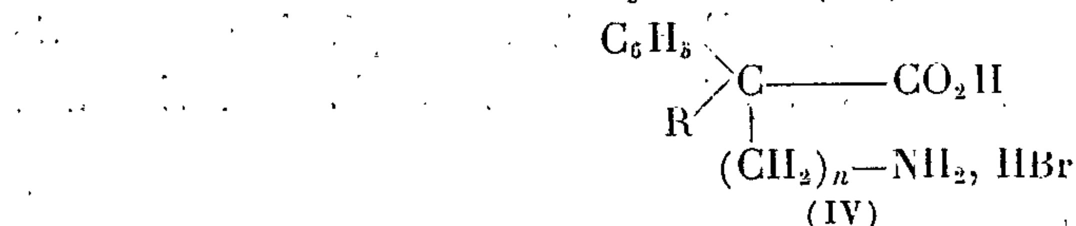


Les ω-bromoalcoylsuccinimides peuvent ensuite être condensés, en milieu benzénique et en présence de D. M. F., avec les dérivés sodés du phénylacétonitrile ou de ses homologues α-substitués, obtenus eux-mêmes par sodation à l'aide de $NaNH_2$ suivant :



Par chauffage du nitrile succinimidé (III), pendant une semaine à reflux dans de l'acide bromhydrique à 66 % additionné d'acide acétique, il est possible de libérer la fonction amine tout en hydrolysant le groupe nitrile

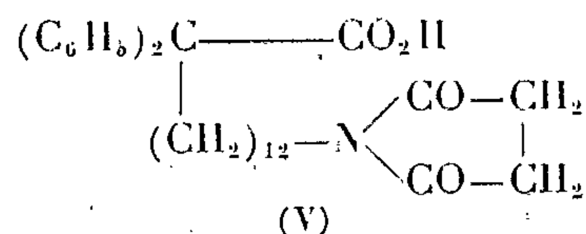
et d'obtenir ainsi les bromhydrates (IV) des aminoacides cherchés :



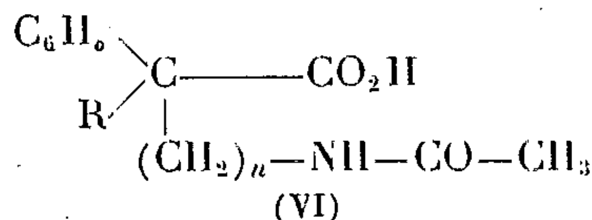
Ceux-ci sont plus ou moins stables, mais sont très facilement transformés en aminoacides (I) par addition de soude à leur solution hydroalcoolique, jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 8. Le rendement global de l'ensemble des réactions, à partir du phénylacétonitrile de départ, peut atteindre à 90 % avec $n = 4$, pour descendre à 40 % dans le cas où $n = 12$.

Les aminoacides, dont le pH de précipitation se situe dans une marge assez large de 7 à 9, sont, pour la plupart, très insolubles dans les différents solvants organiques. On arrive toutefois à les recristalliser dans l'eau dans laquelle ils présentent une solubilité de l'ordre de 1 g/l. La plupart cristallisent anhydres en présentant des points de fusion de l'ordre de 200 à 300°. Cependant l'acide η-amino α-phénylheptanoïque cristallise avec une molécule d'eau et le terme α, α-diphényltétradécanoïque avec deux molécules.

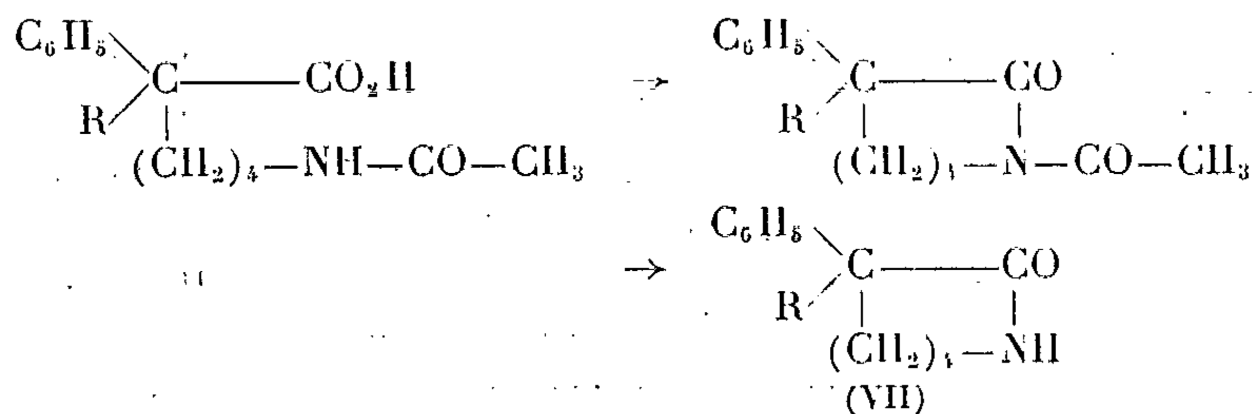
Dans le cas de ce dernier terme, il est à noter que la coupure du radical succinimidé est particulièrement pénible puisqu'il est possible d'isoler, à côté du bromhydrate de l'aminoacide, l'acide succinimido-14 diphényl-2.2 tétradécanoïque (V) :



Par action de $(CH_3CO)_2O$ ou de CH_3COCl les nouveaux ω-aminoacides donnent presque tous les dérivés acétylés attendus (VI) :



Dans le cas où $n = 4$, et seulement dans ce cas comme on pouvait l'espérer, le chauffage prolongé au-dessus de son point de fusion du dérivé (VI) provoque sa cyclisation, avec un faible rendement, en caprolactame (VII) par suite de la formation intermédiaire du caprolactame acétylé instable :



Enfin, par action d'un excès de CH_3I sur le sel de sodium des amino-acides préparés, il nous a été possible d'obtenir dans plusieurs cas des iodométhylates de caractérisation (VIII) à points de fusion relativement nets :

$$\begin{array}{l} C_6H_5\diagdown \\ \qquad\quad C\text{———}CO_2CH_3 \\ R\diagup \;\; | \\ \qquad (CH_2)_n\text{—}N(CH_3)_2,\ ICH_3 \end{array}$$

(VIII)

			F° (C).
$n = 4$ et $R = C_6H_5$.	Succinimido-6 diphényl-2.2 hexanenitrile (III)	$C_{22}H_{22}O_2N$	95 ; $É_{0,8}$ 255
	Bromhydrate de l'acide amino-6 diphényl-2.2 hexanoïque (IV)	$C_{18}H_{22}O_2NBr$	180 (déc.)
	Acide amino-6 diphényl-2.2 hexanoïque (I)	$C_{18}H_{21}O_2N$	267
	Iodométhylate du méthylester de cet amino-acide (VIII)	$C_{22}H_{30}O_2NI$	165
	Acide acétamido-6 diphényl-2.2 hexanoïque (VI)	$C_{20}H_{23}ON$	180
	α, α-diphénylcaprolactame (VII)	$C_{18}H_{19}ON$	214
$n = 4$ et $R = C_6H_5CH_2$.	Succinimido-6 benzyl-2 phényl-2 hexanitrile (III)	$C_{23}H_{24}O_2N_2$	108-109 ; $É_{0,8}$ 280
	Bromhydrate de l'acide amino-6 benzyl-2 phényl-2 hexanoïque (IV)	$C_{19}H_{24}O_2NBr$	160-162 (déc.)
	Acide amino-6 benzyl-2 phényl-2 hexanoïque (I)	$C_{19}H_{23}O_2N$	262
	Iodométhylate du méthylester de cet amino-acide (VIII)	$C_{23}H_{32}O_2NI$	198
	Acide acétamido-6 benzyl-2 phényl-2 hexanoïque (VI)	$C_{21}H_{25}O_3N$	95
$n = 5$ et $R = H$.	Succinimido-7 phényl-2 heptanenitrile (III)	$C_{17}H_{20}O_2N_2$	$É_{0,7}$ 230-235
	Chlorhydrate de l'acide amino-7 phényl-2 heptanoïque	$C_{13}H_{20}O_2NCl$	146-147 (déc.)
	Acide amino-7 phényl-2 heptanoïque [(I) + H_2O]	$C_{13}H_{21}O_3N$	258
$n = 5$ et $R = C_6H_5$.	Succinimido-7 diphényl-2.2 heptanenitrile (III)	$C_{23}H_{24}O_2N_2$	68 ; $É_{0,5}$ 260
	Bromhydrate de l'acide amino-7 diphényl-2.2 heptanoïque (IV)	$C_{19}H_{24}O_2NBr$	114 (déc.)
	Acide amino-7 diphényl-2.2 heptanoïque (I)	$C_{19}H_{23}O_2N$	291
	Iodométhylate du méthylester de cet amino-acide (VIII)	$C_{23}H_{32}O_2NI$	200-201
	Acide acétamido-7 diphényl-2.2 heptanoïque (VI)	$C_{21}H_{25}O_3N$	145
$n = 6$ et $R = C_6H_5$.	Succinimido-8 diphényl-2.2 octanenitrile (III)	$C_{24}H_{26}O_2N_2$	102 ; $É_1$ 295
	Acide amino-8 diphényl-2.2 octanoïque (I)	$C_{20}H_{25}O_2N$	269
	Iodométhylate du méthylester de cet amino-acide (VIII)	$C_{24}H_{34}O_2NI$	168
$n = 10$ et $R = C_6H_5$.	Succinimido-12 diphényl-2-2 dodécanenitrile (III)	$C_{28}H_{34}O_2N_2$	$É_1$ 290
	Acide amino-12 diphényl-2.2 dodécanoïque (I)	$C_{24}H_{33}O_2N$	222
$n = 12$ et $R = C_6H_5$.	Succinimido-14 diphényl-2.2 tétradécanenitrile (III)	$C_{30}H_{38}O_2N_2$	$É_1$ 290-300
	Acide succinimido-14 diphényl-2.2 tétradécanoïque (V)	$C_{30}H_{39}O_4N$	102
	Acide amino-14 diphényl-2.2 tétradécanoïque [(I) + $2H_2O$]	$C_{26}H_{41}O_4N$	140

Nous donnons dans le tableau ci-dessus les points de fusion ou d'ébullition des principaux composés obtenus dans ce travail en les classant suivant les valeurs de n et de R.

(1) F. Salmon-Lagagneur et C. Neveu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 187 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2175.

(2) Mendelssohn-Bartholdy, *Ber. d. chem. Gesells.*, 40, 1907, p. 4405.

(*Laboratoire de Chimie organique A de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'existence du Grès bigarré moyen dans le Fossé de Lebach (Sarre).* Note de MM. **Fridolin Firtion**, **Rolf Schömer** et **Volker Dietz**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Un niveau conglomératique, des grès saccharoïdes ainsi qu'un grès à pseudomorphoses (Kugelhorizont) soulignent la présence du Grès bigarré moyen dans le Fossé de Lebach.

Le Fossé de Lebach constitue une unité intéressante de la géologie sarroise. Compartiment effondré entre deux failles transverses, il se termine en biseau au Sud-Est, dans la région de Landsweiler où ces deux failles se rejoignent, alors qu'il s'élargit vers le Nord-Ouest en direction de la vallée de la Prims. Les grès qui le composent se distinguent bien des roches essentiellement arkosiques du Permien inférieur limitrophe.

Ces grès, relativement friables, montrent une stratification entrecroisée très marquée. En outre, au Sud de la Theel, affluent de la Prims, ils ont une teinte rose violacé, mais au Nord les tons jaune clair prédominent nettement.

D'après la carte géologique au 1/25 000, ces grès correspondraient, dans leur totalité, au Grès bigarré moyen. Dans une publication récente E. M. Müller et B. F. Klinkhammer (1) ont tenté de préciser l'âge de ces roches. Faisant état de l'absence (apparente) de divers éléments du Grès bigarré (conglomérat de base, grès saccharoïdes), les deux auteurs attribuent « provisoirement » les grès du Fossé de Lebach au Permien supérieur, en l'occurrence aux couches de Kreuznach.

Cependant nos propres observations vont à l'encontre de cette conclusion, car nous avons pu déceler le Grès bigarré moyen en trois points situés au Nord de la Theel.

a. Au voisinage du point 309,9 dominant le talus de la route forestière conduisant à Haus Tanneck, se trouve un lambeau de conglomérat (autrefois exploité) qui correspond au poudingue de base du Grès bigarré moyen. Le calibre des éléments (quartz laiteux et quartzites) est relativement variable; galets et graviers, plus ou moins bien roulés, sont pris dans un ciment sableux jaunâtre; des niveaux siliceux particulièrement durs s'y rencontrent.

Ce conglomérat repose sur des grès de « première venue » (« Vorschüttung » de Falke) ayant précédé la phase grossière sus-jacente. Les quartz y sont pourvus de nombreuses facettes dues à la précipitation de silice secondaire sur les grains détritiques. Le ciment sableux du conglomérat présente les mêmes caractères. Il s'agit donc bien de grès recristallisés que Müller, Klinkhammer et, bien avant eux, E. de Beaumont, Daubré, Jacquot et Leppla (2) attribuent au Grès bigarré.

D'autre part, une zone sableuse rougeâtre appartenant au Permien supérieur vient s'intercaler entre le poudingue et le bord septentrional du Fossé. La faille secondaire responsable laisse supposer une structure plus compliquée que celle admise jusqu'ici.

b. Le deuxième point (altitude : 280 m environ) se situe à environ 1 km et sensiblement au Sud du précédent, au lieu dit « Taubental ». Il s'agit d'un grès saccharoïde typique.

c. La grande sablière sise à droite de la route menant de Lebach à Primsweiler, à environ 1 km à l'Ouest du domaine de la Motte, correspond au troisième point (altitude : 240 m environ). Des grès jaunâtres suffisamment friables pour être exploités comme sable y reposent sur des grès rouge foncé. A leur contact on remarque une zone de teinte claire, plus dure, renfermant de rares galets quartzitiques, ainsi que des éléments sphériques ayant environ 1 cm de diamètre. L'ensemble avec ses quartz à facettes est un niveau saccharoïde à pseudomorphoses (Kugelhorizont).

Conclusion. — D'après les observations faites, la répartition du Permien supérieur et du Grès bigarré serait la suivante : toute la partie du Fossé situé au Sud de la Theel est formée par les couches de Kreuznach; ces dernières se retrouvent au Nord de la rivière où elles occupent une bande trangulaire qui va s'amincissant vers l'Ouest. Toute la région au-delà et jusqu'à la vallée de la Prims semble devoir être attribuée au Grès bigarré.

(1) E. M. MÜLLER et B. F. KLINKHAMMER, *Über die Verbreitung der Kreuznacher Schichten und die Ausbildung der Grenze Oberrotliegendes-Buntsandstein zwischen westlichem Hunsrück und Saarkarbonsattel* (*Notizbl. Hess. L.-Amt Bodenforschung*, 1963).

(2) ÉLIE DE BEAUMONT, *Annales des Mines*, 1, 1827; A. DAUBRÉ, *Desc. géol. et min. Dép. Bas-Rhin*, 1852; E. JACQUOT, *Desc. géol. et min. Dép. Moselle*, 1863; A. LEPLLA, *Geogn. Jahreshefte*, 1, 1888; *Jahrb. Preuss. geol. Landesanstalt*, 1925.

(*Institut de Géologie de l'Université de la Sarre.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la flore du bassin houiller de Tineo (Asturies).* Note de Mlles **Jeanne Doubinger** et **Concepcion Alvarez Ramis**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le bassin houiller de Tineo s'étend à l'Ouest du grand bassin central des Asturies, à 40 km environ d'Oviedo. Les premières études paléobotaniques le concernant ont été publiées presque simultanément par Grand'Eury (1881) (1) et par Zeiller (1882) (2), qui ont identifié la même collection récoltée par Barrois. Les deux auteurs s'accordent pour attribuer à la formation de Tineo l'âge stéphanien, en la plaçant « au sommet de l'étage houiller sous-supérieur » (ou sommet du Stéphanien A). Par la suite, plusieurs études sommaires ont enrichi la liste primitive de quelques éléments nouveaux suggérant ainsi un âge stéphanien plus récent, B ou C (3).

Des récoltes nouvelles et la révision des collections du Musée National des Sciences naturelles de Madrid ont révélé une flore abondante, très variée et remarquablement bien conservée. Elle comprend les espèces suivantes :

Pécoptéridées : *Pecopteris acuta* Brong., *P. alloiopteroides* Wagn., *P.* cf. *arborescens* Schloth., *P. bioti* Brong., *P. candollei* Brong., *P. cyathea* Schloth., *P. cyathea* var. *pectinata* Cors., *P. daubreei* Zeill., *P. densifolia* Goepp., *P. elaverica* Zeill., *P. feminæformis* Schloth., *P. hemiteloides* Brong., *P. hucheti* Cors., *P. jongmansi* Wagn., *P. lepidorachis* Brong., *P. melendezi* Wagn., *P.* cf. *platoni* (Gr. Eu.) Cors., *P. plumosa-dentata* (Artis) Brong., *P. polymorpha* Brong., *P. pseudo-bucklandi* Andræ, *P. serpentigera* ? Wagn., *P. subelegans* Pot., *P. subcrenulata* Lesqu., *P. unita* Brong., *P. viannæ* Teix., *P. villablinensis* Jongm., *Caulopteris* sp. La description détaillée de ces Pécoptéridées fera l'objet d'une monographie ultérieure.

Aléthoptéridées : *Alethopteris grandini* Brong., var. *Zeilleri* Ragot, *Al. costei* Zeill., *Al. leonensis* Wagn., *Callipteridium gigas* Gutb., *C. jongmansi* (P. Bertr.) Wagn.

Neuroptéridées : *Neuropteris machadicostai* Teix., *Neuropteris* sp., *Odontopteris brardi* Brong., *O. minor Zeilleri* Pot., cf. *Linopteris germari* Gieb.

Sphénoptéridées : *Sphenopteris biturica* Zeill., *Sph. cristata* Brong., *Sph. matheti* Zeill., *Ovopteris pecopteroides* Landeskr., *Sph. rotundiloba* Nem. (fréquent). Plusieurs espèces nouvelles sont décrites dans le Mémoire de Thèse de l'une d'entre nous (C. A. R.) en cours de publication.

Marioptéridées : *Dicksonites pluckeneti* Schloth., *Pseudomariopteris buqueti* Zeill. (fréquent), *Ps. paleani* Zeill., *Ps. ribeyroni* Zeill., *Mariopteris* sp. (au moins deux espèces nouvelles).

Tænioptéridées : *Tæniopteris jejunata* Gr. Eu., *T. tenuis* Doub. et Vett.

Sphénophyllées : *Sphenophyllum incisum* Wagn., *Sph. oblongifolium* Germ. et Kaulf., *Sph. tenuifolium* Font. et Wh. (fréquent).

Calamariées : *Annularia mucronata* Schenck, *A. stellata* Schloth., *Asterophyllites dumasi* Zeill., *Ast. equisetiformis* Schloth., *Calamostachys germanica* Weiss, *C.* cf. *schutzei* Stur., *Equisetites* sp.

Lépidodendrées : *Lepidophyllum lanceolatum* Lindl. et Hutt.

Sigillariées : *Asolanus camptotænia* Wood, spicules de Sigillaires.

CORDAITALES : *Cordaites* sp., *Dorycordaites* sp., *Poacordaites linearis* Gr. Eu., *Artisia transversa* Gr. Eu.

INCERTÆ SEDIS : *Dicranophyllum gallicum* Gr. Eu., *Aphlebia* sp., *Radicites* sp.

FRUCTIFICATIONS : *Cordaicarpus* sp., *Samaropsis* sp., *Trigonocarpus* sp.

Cette flore se signale parmi les associations stéphaniennes classiques, tant par sa grande diversité spécifique (70 espèces environ), que par l'exceptionnelle conservation des empreintes les plus délicates, notamment des Sphénoptéridées et des Marioptéridées. L'originalité de sa composition suggère quelques réflexions :

1° Une dizaine d'espèces identifiées à Tineo sont inconnues dans les flores stéphaniennes de France et d'Allemagne : *P. jongmansi*, *P. melendezi*, *P. villablinensis*, *N. machadicostai*, *Sph. incisum*, etc. Elles ont déjà été décrites dans d'autres bassins houillers stéphaniens de la péninsule ibérique ([4]) et quelques-unes ont été retrouvées également dans le Carbonifère du Pays basque ([5]).

2° A côté de ces formes régionales, on trouve les plantes houillères banales (*P. cyathea*, *P. polymorpha*, *P. unita*, *A. stellata*, etc.) qui constituent le fond de toutes les végétations carbonifères du Westphalien moyen à l'Autunien.

3° Il convient de souligner plus particulièrement la présence d'*O. brardi*, *O. minor-zeilleri*, *A. grandini f. zeilleri*, *C. gigas*, *Sph. matheti*, *Ov. pecopteroides*, *Ps. busqueti*. C'est l'association typique du « Stéphanien moyen » au sens encore admis actuellement en France (Stéphanien B de P. Bertrand) ([6]). Notons, de plus, la fréquence de *Sph. rotundiloba*, caractéristique, selon Nemejc ([7]), du Stéphanien B de Bohême. L'abondance de *P. subelegans*, des *Tæniopteris* (deux espèces différentes), de *Sph. tenuifolium*, ainsi que l'apparition sporadique de *Sph. thoni* (signalée par Wagner) et d'*Ast. dumasi*, indiqueraient toutefois un niveau très élevé du Stéphanien B ou même le Stéphanien C.

4° La persistance de quelques espèces d'affinité westphalienne, *Sph. cristata*, *N. ovata* (signalée par Wagner), *Mariopteris* (deux espèces), est surprenante dans cet ensemble. Un tel mélange des caractères floristiques a déjà été remarqué par Jongmans, puis par Wagner dans d'autres bassins stéphaniens des Asturies ([8]), par Doubinger et Mouline, dans les Pyrénées ([5]), et plus récemment par Ovtracht, dans le massif du Mouthoumet ([9]).

Une corrélation rigoureuse des assises houillères de Tineo avec le Stéphanien B ou C du Massif Central s'avère donc difficile, d'autant plus qu'une distribution verticale assez homogène des espèces n'y justifie aucune subdivision de détail. On est donc conduit à placer cette formation entre le Stéphanien A et l'Autunien, ce qui revient à l'assimiler, dans son ensemble, au « Stéphanien supérieur » des géologues allemands ([6]).

(1) *Ann. Soc. géol. Nord*, 9, 1881, p. 1-2.

(2) *Mém. Soc. géol. Nord*, 1, n° 3, 1882, p. 1-22.

(3) J. MENENDEZ-AMOR et W. J. JONGMANS, *IIIe Congrès Strat. et Géol. Carbon.*, Heerlen, 1951; *C. R.*, II, p. 459-462, *pl.*; J. DOUBINGER et C. ALVAREZ-RAMIS, *Estudios geologicos*, 19, 1963, p. 193-204, *pl.* I-IV; C. ALVAREZ-RAMIS, *Bol. Inst. Esr. Asturianos*, n° 9, 1964, p. 1-8, *pl.* I-III.

(4) R. H. WAGNER, *IVe Congrès Strat. et Géol. Carbon.*, Heerlen, 1958; *C. R.*, III, 1962, p. 753-762, *pl.* 29-33, et *Ve Congrès Strat. et Géol. Carb.*, Paris, 1963; *C. R.*, II, p. 835-851, *pl.* I à III.

(5) J. DOUBINGER et M. MOULINE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3029.

(6) W. RÉMY, *Ve Congrès Strat. et Géol. Carbon.*, Paris, 1963; *C. R.*, I, p. 177-187.

(7) A preliminary report, II Part, Praha, 1937.

(8) *Notas y communicaciones del Inst. Geol. y Miner. de Espana*, n° 72, 1963, p. 5-70, *pl.* 1-9.

(9) *Ve Congrès Strat. et Géol. Carbon.*, Paris, 1963; *C. R.*, II, p. 593-604.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg et Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de l'Université de Madrid, Espagne.*)

GÉOCHIMIE. — *Sur le pouvoir rotatoire des hydrocarbures contenus dans les roches sédimentaires anciennes.* Note de M. **Marcel Louis**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons montré que les sédiments marins actuels renferment des hydrocarbures optiquement actifs. Des corps analogues ont dû se former aussi à différentes époques et s'ils sont stables on peut espérer les retrouver dans les sédiments anciens.

La méthode utilisée consiste à traiter les roches au chloroforme. Après évaporation du solvant, l'extrait obtenu est passé sur une colonne d'alumine et les hydrocarbures sont élués par l'hexane. C'est sur eux que le pouvoir rotatoire a été déterminé. Les mesures ont été faites à $\lambda = 5461$ Å dans un tube de 10 cm de longueur.

Parmi un certain nombre de résultats, nous signalons d'abord ceux obtenus avec les extraits des « schistes cartons » du Toarcien du bassin de Paris (tableau I).

Tableau I.

Sondage.	% d'extrait.	% d'hydrocarbures.	Carbone organique insoluble dans la roche.	α mesuré.	α_c calculé.
Germisay	0,54	0,22	9,22	+ 5°95	+ 0°13
Ancerville	0,49	0,25	7,66	+ 4 11	+ 0 13
Montmirail	1,3	0,60	6,00	+ 1 11	+ 0 11
Nantouillet	0,80	0,47	5,00	+ 1 29	+ 0 12
Césarville	0,33	0,21	2,45	+ 1 4	+ 0 12

Les valeurs α mesurées varient dans de grandes proportions : de 1 à 5 fois, et il est difficile d'établir des comparaisons avec de tels nombres. Cependant, si l'on admet que la matière organique initiale était sensiblement la même à l'époque du dépôt aux différents points étudiés, il en résulte qu'elle renfermait les mêmes hydrocarbures optiquement actifs. Ceux-ci doivent se retrouver dans l'extrait chloroformique mais en quantité d'autant plus grande qu'il y avait plus de matière organique déposée et qu'il y a moins d'hydrocarbures inactifs. C'est ce qui apparaît dans les quatre premières colonnes du tableau I. Il est nécessaire de ramener le pouvoir rotatoire à des conditions standards. Nous calculons un pouvoir rotatoire caractéristique α_c qui serait celui d'un extrait renfermant 100 % d'hydrocarbures et qui proviendrait d'une roche contenant 1 % de carbone organique insoluble.

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m \times \text{HC (de l'extrait)}}{C_0}.$$

Cette valeur α_c calculée sur les extraits des « schistes cartons » paraît sensiblement constante (tableau I, dernière colonne) même pour des mesures faites sur des échantillons aussi distants que Germisay et Nantouillet (180 km). La moyenne 0°12 peut être considérée comme spécifique des schistes cartons du Toarcien.

Si le fait était vérifié sur d'autres exemples, la valeur α_c pourrait être considérée aussi comme caractéristique de la formation étudiée.

Enfin, nous signalons encore quelques résultats obtenus avec des extraits de schistes ou de marnes d'origine et d'âge très différents (tableau II).

TABLEAU II.

Nom.	Age.	% extrait.	% hydro-carbures.	Carbone organique dans la roche.	α_m.	α_c.
Messel (Sarre)	Éocène (continental)	2,72	0,90	29,7	+ 3°7	+ 0°12
Nantouillet (bassin de Paris)	Toarcien (marin)	0,80	0,47	5,0	+ 1 29	+ 0 12
Autun	Permien (continental)	0,67	0,36	26,45	+ 5 30	+ 0 072
Duvernay (Canada)	Dévonien (marin)	1,38	0,64	8,09	+ 1 0	+ 0 079
Sahara	Gothlandien	0,612	0,0055	0,46	+ 1 1	+ 0 01

Ces quelques résultats montrent une tendance à une baisse de l'activité optique avec l'âge géologique. Cette constatation est à rapprocher de la diminution du pouvoir rotatoire des pétroles les plus anciens.

(1) M. LOUIS, *Rev. Inst. franç. du Pétrole*, 19, 1964, p. 277-280.

(*Département de Géochimie de l'Institut Français du Pétrole.*)

COSMOCHIMIE. — *Sur la nature des radicaux libres de la météorite* Cold Bokkeveld. Note de MM. **Jules Duchesne**, **Joseph Depireux** et Mlle **Clotilde Litt**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs montrent que le signal de résonance paramagnétique électronique, lié aux radicaux libres, de la météorite *Cold Bokkeveld*, présente de nombreuses similitudes avec celui caractérisant les charbons; ils établissent, en outre, l'existence d'une analogie frappante dans le comportement de ces deux types de roches envers les rayonnements ionisants. Tout cet ensemble de corrélations les conduit à proposer que les composés carbonés constitutifs de la météorite en cause soient, au moins partiellement, le résultat d'une activité biogénique.

Dans une Note précédente (1), Villée, Duchesne et Depireux ont mis en évidence, pour la première fois, l'existence de signaux de résonance paramagnétique électronique chez les météorites carbonées *Alais* et *Cold Bokkeveld.* Toutefois, les raies en cause, qui semblaient se rattacher à des radicaux libres liés aux constituants carbonés de ces objets, étaient caractérisées par un g inférieur (1,96) à celui qu'on rencontre généralement dans les roches carbonées (2) (2,002). Pour élucider l'origine de cet effet, au sujet duquel on avait fait l'hypothèse (1) de l'incidence du champ démagnétisant présent dans les météorites, il nous a paru qu'il convenait de multiplier les observations sur d'autres échantillons. Le but de cette Note est donc d'examiner, dans le cas de *Cold Bokkeveld,* d'une part, de nouveaux prélèvements de l'échantillon du Muséum d'Histoire naturelle de Paris et, d'autre part, l'action sur ces mêmes fragments du rayonnement X émis sous 150 kV pour une anode de tungstène. Le spectromètre est, comme dans l'étude précédente, un Varian du type V-4502-06, équipé d'une cavité double et modulé à 100 kKz. Les fragments de météorite, d'environ 20 mg, sont contenus dans des tubes de quartz de 3 mm de diamètre intérieur et s'étudient, soit sous air, soit sous vide. Les tubes porte-échantillons sont enfoncés dans l'une des cavités d'une quantité juste suffisante que pour n'en faire tomber le facteur de surtension, Q, qu'à la moitié de sa valeur à vide, la sensibilité de l'appareil étant contrôlée, dans ces conditions, par un échantillon de référence placé dans la seconde cavité.

Le premier fait remarquable observé consiste, ainsi que l'illustre la figure 1 *a*, en l'existence d'une raie d'une largeur de 8 à 10 Oe, comme dans les cas étudiés antérieurement, mais caractérisée cette fois par un g extrêmement voisin de celui des lignites et des charbons et qui s'élève, en fait, à 1,996, 1,999 et 2,000 dans les divers fragments où l'on a pu observer la résonance. Ce résultat cadrerait, dès lors, parfaitement bien avec l'idée d'un champ démagnétisant, dont la distribution dans le matériau reflète l'hétérogénéité de celui-ci (dans plusieurs fragments de cet échantillon, on n'a même pas réussi à détecter un signal de résonance). Par ailleurs, lorsque l'échantillon est placé sous vide (10^{-3} mm de mercure), on observe,

comme pour les roches carbonées, un rétrécissement caractéristique de la raie qui n'atteint plus, dès lors, qu'une largeur de 6 Oe environ (*fig.* 1 *b*). Il est à noter, enfin, que la teneur en radicaux libres des nouveaux spécimens étudiés au cours du présent travail s'élève à environ 10^{16} par gramme de matière carbonée, ce qui est supérieur d'un ordre de grandeur à la valeur estimée antérieurement [1] dans un prélèvement différent de la même météorite et atteint, en fait, celle observée dans le cas d'*Alais*.

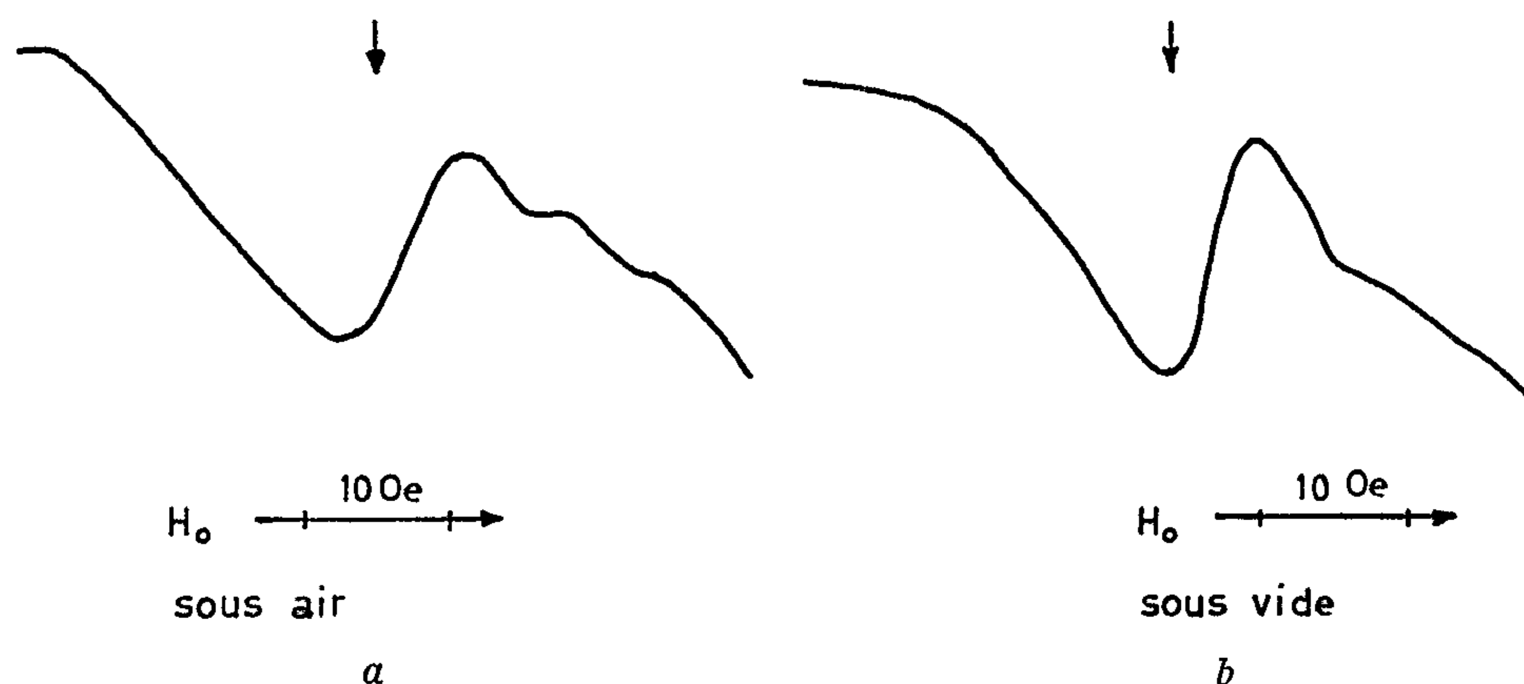


Fig. 1. — Raies de résonance électronique de la météorite *Cold Bokkeveld*. Les flèches correspondent à $g = 2{,}002$.

De manière à tenter d'apporter un élément supplémentaire aux analogies mentionnées ci-dessus, il nous a paru qu'il serait intéressant d'examiner si les rayonnements ionisants conduiraient, comme dans le cas des charbons, à un accroissement de l'intensité de la raie de résonance des radicaux libres. Dans la figure 2, on peut comparer les raies de résonance caractérisant un même échantillon avant irradiation et après l'avoir soumis à un rayonnement X correspondant à une dose de 85 Mr, située dans la partie linéaire de la courbe concentration-dose. On constate que, dans ces conditions, la raie a pratiquement doublé d'intensité et l'on peut estimer, très grossièrement, que le rendement radiolytique, G_R, ramené à la partie

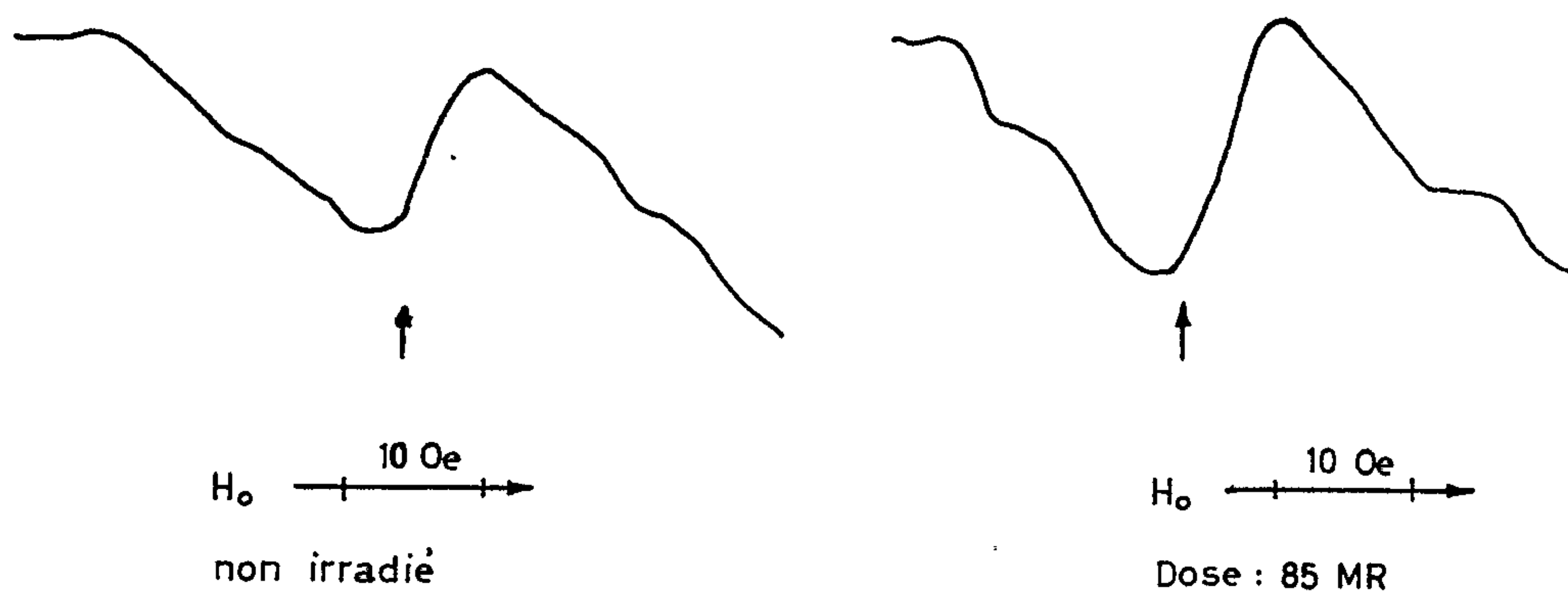


Fig. 2. — Raies de résonance électronique d'un échantillon de *Cold Bokkeveld* avant et après irradiation. Les flèches correspondent à $g = 2{,}002$.

carbonée s'élève à 10^{-4}, ce qui, une fois de plus, se situe dans une région analogue à celle caractérisant les charbons pour le rayonnement γ (²). Afin d'éliminer la contribution *a priori* possible à G_R de centres colorés induits par le rayonnement dans la partie silicatée de la météorite, on a vérifié que le chauffage pendant 1 h à des températures croissant, par paliers de 50°, jusqu'à 250°C des divers échantillons irradiés n'entraîne aucune diminution sensible de l'intensité du signal de résonance.

Tout cet ensemble de corrélations frappantes confirment l'idée avancée antérieurement (¹) qu'il s'agit bien de radicaux libres organiques, et incitent même à penser qu'ils soient localisés dans un milieu analogue, par sa nature et sa structure, au charbon. Sur cette base, il devient, dès lors, de plus en plus difficile d'échapper à l'idée que les constituants carbonés en cause ne seraient pas seulement le résultat d'une longue évolution moléculaire, mais, au moins partiellement, d'un processus de nature biogénique, en conformité, notamment, avec les conclusions récentes de Calvin (³) qui a détecté, dans la météorite *Murray*, des bases pyrimidiques, avec celles de Hodgson et Baker (⁴) qui ont mis en évidence, dans *Orgueil*, la présence de porphyrines, et avec celles de Nagy et coll. (⁵) qui y ont découvert des composés organiques lévogyres.

(¹) F. Villée, J. Duchesne et J. Depireux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2376.
(²) J. Duchesne, J. Depireux et J. M. Van der Kaa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23, 1961, p. 209.
(³) M. Calvin et S. K. Vaughn, 1re *Conf. Intern. des Sciences de l'Espace*, Nice, 1960.
(⁴) G. W. Hodgson et B. L. Baker, *Nature*, 202, 1964, p. 125.
(⁵) B. Nagy, M. T. J. Murphy Sr., V. E. Modzelski, G. Rousser, G. Claus, D. J. Hennessy, U. Colombo et F. Gazzarini, *Nature*, 202, 1964, p. 228.

(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

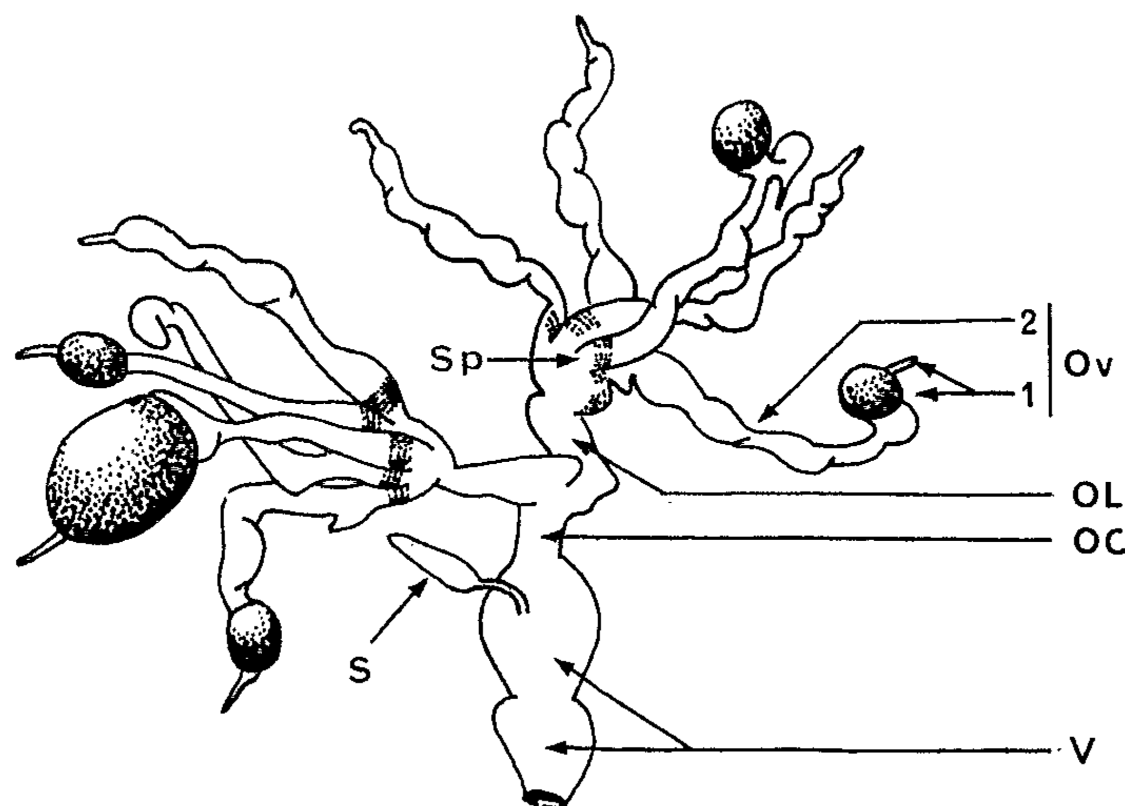
ENTOMOLOGIE. — *Remarques sur la ponte et l'appareil génital femelle de* Steraspis speciosa *Klug.* (*Coléoptère,* Buprestidæ). Note de MM. **Joachim Mateu** et **Roger Martoja**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'un des ennemis les plus redoutables des *Acacia* sahariens est sans doute le gros et beau Bupreste *Steraspis speciosa* Klug. La longue durée de son cycle biologique (plus de deux ans), ainsi que la grande taille de la larve à la fin de son développement, avant la nymphose, sont les facteurs qui conditionnent la longueur des galeries larvaires dépassant souvent 1,75 m pour un diamètre de 4 à 5 cm. Les branches les plus fines éclatent, l'intérieur étant creux et en partie rempli par de la sciure agglomérée, ou inondé par les épanchements de résine et de sève produits par les traumatismes infligés au bois vert.

Les œufs sont pondus par la femelle de *Steraspis* à l'extrémité des branches longues, là où celles-ci offrent un diamètre d'environ 1 à 2 cm. La jeune larve, dès sa naissance, peut donc commencer son forage, descendant progressivement le long de la branche au fur et à mesure que se poursuit son développement. Néanmoins, les faits les plus remarquables qui éveillèrent tout d'abord notre attention, furent la ponte et les précautions prises à cet égard par la femelle. La ponte a lieu pendant les heures les plus chaudes de la journée, entre 14 et 16 h. Pour la déclencher, il faut, de plus, un soleil fort et brillant. La femelle, accrochée sur les parties hautes des branches d'*Acacia raddiana* (espèce préférée par le Bupreste parmi les divers *Acacia* du Sahara), évagine et replie rapidement son oviscapte en tâtonnant l'écorce avec la pointe de celui-ci. Une fois l'endroit favorable trouvé, la femelle s'immobilise et commence à sécréter par l'orifice génital un liquide sirupeux, blanc laiteux, qu'elle répand sur l'écorce avec des mouvements latéraux et concentriques de l'ovipositeur. Puis, elle s'accroupit légèrement et pond un œuf qui est ensuite recouvert entièrement par cette sécrétion. L'ensemble constitue une sorte de demi-noisette blanche, qui, au bout de 15 mn environ, commence à durcir et à se colorer, jusqu'à devenir, 45 mn ou 1 h plus tard, brune à reflets mauves. La ponte dure 15 mn environ. Elle comporte, en général, un œuf unique, pourvu d'un chorion très mince. Mais, parfois, dans un même « cocon » ou « oothèque », peuvent coexister deux œufs séparés par une cloison; cependant, dans la suite du développement, une des deux larves périra, car la branche où s'effectue la ponte, en raison de son faible diamètre, ne peut nourrir deux larves à la fois. Des deux, celle qui est située au

fond du cocon, au voisinage de l'écorce, a plus de chances de réussite que celle qui se trouve en surface.

La durée du cycle embryonnaire est de trois mois; dès la fin du premier mois, les embryons sont déjà visibles à travers le chorion. La larve nouveau-née doit accomplir, à l'intérieur de son cocon, une rotation de 180°, afin de se placer dans une position convenable pour entamer le bois et débuter le forage de la galerie. L'embryon âgé est, en effet, pliée en forme d'U dans son cocon, la tête tournée vers le haut de la branche; la rotation est donc nécessaire pour que la larve puisse creuser en descendant le long de la branche.



Appareil génital femelle de *Steraspis speciosa*. *Ov*, ovarioles; 1, germarium et vitellarium; 2, segment sécréteur; *Sp*, région des sphincters; *OL*, oviducte latéral; *OC*, oviducte commun; *V*, vagin; *Sp*, spermathèque.

La légèreté, et aussi la solidité du cocon durci, sont des points remarquables. Un autre fait qui a attiré notre attention est la grande quantité des sécrétions émises par la femelle au cours de la ponte, et pour lesquelles nous avions imaginé *a priori* un système de glandes annexes de l'appareil génital. L'analyse chimique des cocons [1] fait ressortir leur très grande richesse en oxalate de calcium (44,9 g de $C_2O_4Ca\text{-}H_2O$ pour 100 g de cocons).

Dans nos élevages, les pontes ont été presque toujours d'un ou deux œufs. Cependant, à la dissection, nous avons trouvé un ou deux œufs dans les ovarioles ou dans les oviductes de femelles ayant déjà pondu. Il est probable que le nombre d'œufs pondus dans la nature est plus élevé que celui obtenu dans nos cages. Les conditions d'élevage, toujours imparfaites, doivent d'une part abréger la vie des adultes, d'autre part limiter la fécondité.

Les ovaires contiennent dix ovarioles qui sont répartis en deux groupes, suivis chacun d'un oviducte. Les deux oviductes latéraux se réunissent

pour former un oviducte commun. Le segment terminal des voies génitales est représenté par un vagin qui reçoit le canal de la spermathèque (*figure*). Aucune glande annexe de type « collétérique » n'est visible à l'examen anatomique et l'origine des sécrétions doit donc, de ce fait, être recherchée par les méthodes de l'histologie.

Chaque ovariole est composée de trois segments. Le germarium renferme des trophocytes, riches en glycogène, et, à sa base, quelques ovocytes et des cellules folliculeuses. Disséminées entre les trophocytes existent quelques formations globuleuses, représentant des sécrétions protidiques, et analogues à celles qui ont été décrites chez *Popilius disjunctus* (2); les cordons nutritifs manquent. Le vitellarium est court. Il ne contient qu'un ou deux ovocytes en vitellogenèse, des cellules folliculeuses, mais aucun trophocyte. Ces derniers n'accompagnent donc pas les oocytes au cours de la vitellogenèse; de ce fait, et par suite de l'absence de cordons nutritifs, l'ovariole de *Steraspis*, comme celui de *Popilius*, représente un type « télotrophique modifié ». Le troisième segment de l'ovariole, le plus long des trois (1/5 de la longueur totale), est profondément altéré. Il ne renferme aucune cellule sexuelle. L'épithélium de sa paroi, très plissé, élabore des mucopolysaccharides acides en faibles quantités, et surtout un mélange de cristaux d'oxalate de calcium et de protides : α-aminoacides, acides aminés phénoliques, dont la tyrosine, groupements indol, polyphénols. Cette sécrétion complexe et abondante est rejetée dans la lumière de l'ovariole et entre dans la constitution du cocon qui entoure les œufs. A sa base, chaque ovariole est séparé de l'oviducte latéral par un sphincter, homologue du bouchon épithélial qui obture la base des ovarioles de *Popilius*. Les oviductes, latéraux ou communs, élaborent les mêmes sécrétions que le troisième segment de l'ovariole. Aux oviductes latéraux sont annexées de petites glandes qui sont des évaginations de la paroi, et qui ont valeur de glandes « pseudocollétériques ». Elles sécrètent également des protides et de l'oxalate de calcium. Le vagin n'élabore aucune sécrétion histochimiquement décelable.

Bien que les œufs parvenus à maturité soient toujours en très petit nombre, au point que seuls un ou deux ovarioles en renferment, l'élaboration des sécrétions se déroule simultanément dans tous les ovarioles, en même temps d'ailleurs que dans les parties mésodermiques des voies génitales (oviductes). La ponte d'un seul œuf commande donc l'activité synchrone de tous les ovarioles, qui fonctionnent comme une glande unique.

Si l'on se réfère aux deux exemples d'oothèques pour lesquelles nos connaissances sont les plus approfondies (*Blattodea* et *Acridoidea*), on remarque que, par sa nature chimique, le cocon de *Steraspis* est plus proche de l'oothèque des *Blattodea* que de celle des *Acridoidea*. Par contre, la production, par les cellules mésodermiques des oviductes, de sécrétions entourant l'œuf, peut être rapprochée du mode de formation de l'oothèque

des *Acridoidea* ([3]). Mais l'élaboration des mêmes sécrétions, par la paroi des ovarioles, n'a pas son équivalent chez les autres Insectes étudiés à ce jour. Ce nouveau type d'ovariole pourrait être appelé *adénomorphe*.

([1]) Analyse effectuée au Laboratoire municipal de la Préfecture de Police de la Ville de Paris.
([2]) J. H. D. BRYAN, *Biol. Bull.*, 107, 1954, p. 64-79.
([3]) S. LAUVERJAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1348.

(*Laboratoires d'Évolution des Êtres organisés et de Biologie animale S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régression du canal de Müller d'embryon de Souris mâle soumis* in vitro *à l'action de l'hormone testiculaire.* Note de M. **Jean-Pierre Weniger**, présentée par M. Étienne Wolff.

Cultivés *in vitro* en association avec des testicules, les canaux de Müller d'embryon de Souris mâles de 12 jours à 13 jours et demi régressent, tandis qu'ils se développent en l'absence de testicules. Soumis immédiatement après leur première apparition, à 12 jours ou 12 jours et demi, à l'action de l'hormone testiculaire, les canaux de Müller femelles régressent aussi.

On sait, grâce aux travaux d'A. Raynaud et M. Frilley et d'A. Jost que les canaux de Müller régressent chez l'embryon mâle de Mammifère sous l'influence de l'hormone sécrétée par les testicules : ils persistent et se développent après castration précoce de l'embryon de Souris [1] ou de Lapin [2] mâle; ils régressent au contraire chez l'embryon de Lapin femelle porteur d'un greffon testiculaire [3].

On pouvait essayer de confirmer *in vitro* ce rôle reconnu au testicule *in vivo*.

A. Jost et Y. Bergerard [4] ont explanté des canaux de Müller d'embryon de Rat mâles de 15 à 16 jours *in vitro* et constaté qu'ils se maintenaient dans ces conditions. Mais, cultivés en association avec des testicules, des canaux de Müller d'embryon de Rat femelles de 15 jours et demi à 18 jours et demi n'ont pas régressé (D. Price et R. Pannabecker) [5], non plus que des canaux de Müller d'embryon de Souris femelles de 15 à 18 jours [6]. Peut-être ces canaux femelles étaient-ils déjà trop âgés pour être encore sensibles à l'hormone testiculaire. Il convenait donc de refaire des associations avec des canaux femelles plus jeunes ou des canaux mâles prélevés avant le stade de leur régression normale.

Résultats. — Un épithélium müllérien continu existe encore chez l'embryon de Souris mâle de 15 jours à 15 jours et demi. Prélevé conjointement avec le canal de Wolff, qu'il longe extérieurement, et explanté *in vitro* sur le milieu standard de Wolff et Haffen [7], il se fragmenta dans tous les cas (sept). Après 2 à 3 jours de culture, il n'en subsistait que deux ou trois petites vésicules. Un ou deux testicules associés aux canaux controlatéraux ne semblaient pas hâter le phénomène (par contre, sous leur influence, les canaux de Wolff se développèrent).

Les quatre canaux de Müller mâles qui furent explantés à 14 jours et demi en association avec un segment intestinal régressèrent sur leur quart ou tiers postérieur. Des canaux controlatéraux associés chacun à deux testicules il ne subsistait que trois petites vésicules après 3 jours de culture.

Les canaux de Müller mâles de 13 jours et demi témoins se développèrent (12 cas; cinq canaux explantés séparément et sept en association avec un segment intestinal); les canaux controlatéraux, associés chacun à deux testicules, régressèrent, ne subsistant que sous la forme de quatre ou cinq petites vésicules après 3 jours de culture.

Les trois canaux mâles de 13 jours associés chacun à deux testicules du même âge régressèrent tous trois plus ou moins complètement en l'espace de 3 à 5 jours; leurs témoins étaient intacts au bout du même intervalle de temps. Mais, à 13 jours, les canaux de Müller semblent encore identiques dans les deux sexes. La régression des canaux femelles s'obtient-elle à ce stade ?

Les explantations furent faites comme suit (tableau I) :

TABLEAU I.

N° d'ordre.	Canal de Müller ♀ de 13 jours.	Canal controlatéral témoin.
SB 419	+ 2 testicules, 13 jours	Seul
SB 427	»	+ 2 ovaires, 13 jours
SB 428	»	»
SB 429	»	»
SB 430	+ 4 testicules, 13 jours	»
SB 431	+ 2 » 13 »	»
SB 432	+ 2 » 14 »	+ 2 ovaires, 14 jours
SB 434	»	+ Canal de Müller ♀, 14 jours
SB 435	»	»
SB 436	+ 2 testicules, 13 jours	»

Les dix canaux témoins se développèrent. Huit des dix canaux associés aux testicules se développèrent aussi, mais les deux canaux SB 429 et SB 436 régressèrent partiellement. Après 5 jours de culture, seule la moitié antérieure subsistait du canal SB 436, tandis que le canal SB 429 était réduit à deux petits tronçons moyen et postérieur.

TABLEAU II.

N° d'ordre, sexe et âge.	Canal de Müller témoin. Conditions d'explantation.	Résultats.	Canal controlatéral. Conditions d'explantation.	Résultats.
SB 285, ♀, 12 j. 1/2...	+ seg. int. 12 j. 1/2	Développement	+ 2 test. 12 j. 1/2	Régression quasi complète
SB 286, ♂, 12 j.......	+ seg. int. 12 j.	»	+ 2 test. 12 j.	Id.
SB 287, ♀, 12 j.......	»	Nécrose	»	»
SB 288, ♀, 12 j.......	»	»	+ 2 test. 13 j.	»
SB 441, ♀, 12 j.......	+ c. M. ♀ 18 j.	Développement	+ 2 demi-test. 18 j.	Régression partielle
SB 442, ♂, 12 j.......	»	»	»	» complète
SB 448, ♀, 12 j. 1/2...	+ 2 ov. 12 j. 1/2	»	+ 4 test. 12 j. 1/2	» partielle
SB 449, ♀, 12 j. 1/2...	»	»	»	»
SB 450, ♂, 12 j. 1/2...	Seul	Nécrose	»	»
SB 451, ♂, 12 j. 1/2...	»	»	+ 2 test. 12 j. 1/2	»

Abréviations : seg. int. pour segment intestinal; c. M. pour canal de Müller; ov. pour ovaire; test. pour testicule.

Les canaux de Müller apparaissent après 12 jours à 12 jours et demi de gestation et furent explantés à ce stade. Le tableau II résume les conditions d'explantation, de même que les résultats obtenus.

Quatre sur les dix canaux témoins se nécrosèrent, les six autres se développèrent. Les canaux associés aux testicules commencèrent par se développer, mais, ensuite, entrèrent tous en régression. Après 5 à 6 jours de culture, celle-ci était complète dans un cas, quasi complète dans quatre cas (juste une vésicule épithéliale subsistait) et limitée à la partie postérieure dans cinq cas. (Les explants SB 285 à 288 et 241 associés aux testicules présentaient un canal de Wolff très bien développé.)

Conclusions. — A 15 jours, le canal de Müller d'embryon de Souris mâle a déjà subi l'action de l'hormone testiculaire et régresse spontanément *in vitro*. Quand il est explanté à un stade plus jeune, il faut l'associer au testicule pour l'amener à régresser.

Bien qu'il ne paraisse pas différent du canal mâle au point de vue morphologique, le canal femelle de 13 jours semble moins sensible à l'hormone testiculaire. Mais à 12 jours et demi, il ne paraît encore y avoir aucune différence.

Si la régression n'est pas complète dans tous les cas, la raison en est sans doute que la sécrétion hormonale testiculaire n'est pas aussi soutenue *in vitro* qu'*in vivo*.

(1) A. RAYNAUD et M. FRILLEY, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1187; *Ann. Endocrin.*, 11, 1950, p. 32.

(2) A. JOST, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 126.

(3) A. JOST, *C. R. Ass. Anat.*, 1947, 34e Réunion, p. 255; *Mém. Soc. Endocrin.*, 4, 1955, p. 237.

(4) A. JOST et Y. BERGERARD, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 608.

(5) D. PRICE et R. PANNABECKER, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 223.

(6) J.-P. WENIGER, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1057.

(7) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396; *J. Exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381; *Texas Reports Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 27 juillet 1964.)

Note présentée le 15 juillet 1964, de MM. *Gérard Milhaud, Mohsen S. Moukhtar, A. George Cherian* et Mlle *Anne-Marie Pérault*, Inhibition de l'action hypercalcémiante de la parathormone par l'actinomycine D :

Page 896, 27e ligne en remontant, *au lieu de* soit une activation de la déshydrogénase isocitrique, *lire* soit une inhibition de la déshydrogénase isocitrique.

Page 898, référence (6), *au lieu de* A. B. PARDEC et L. S. PRESTIDGE, *Biochem. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 412, *lire* E. REICH, R. M. FRANKLIN, A. J. SHATKIN et E. L. TATUM, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 48, 1962, p. 1238.

BIOCHIMIE. — *Étude, par électrophorèse en gel d'amidon, des protéines de l'hémolymphe du* Bombyx *du Murier normal ou privé de ses gonades.* Note de M. **Michel Lamy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Trois fractions émigrent, modérément vers la cathode. Une quinzaine de fractions émigrent plus ou moins loin vers l'anode. Parmi celles-ci, certaines, disparaissant chez les imagos sexués et subsistant, chez les castrés (surtout chez la femelle), semblent liées à la production de gamètes mûrs.

L'électrophorèse sur papier, technique simple et permettant d'obtenir des résultats rapides, a déjà été utilisée par nous pour suivre les variations en protéines de l'hémolymphe du Ver à soie au cours de son cycle vital normal ([1]) ou modifié par certaines expériences ([2]).

L'électrophorèse en gel d'amidon, technique de J. Groulade et C. Ollivier ([3]), permet un plus grand fractionnement des protéines et sera de ce fait préférable pour une étude précise. Les conditions expérimentales sont les suivantes : d. d. p. = 230 v; I = 12 mA; t = 14 h.

1. — *Cycle électrophorétique des Vers à soie normaux.* — De l'observation de nombreux électrophorégrammes nous dégageons les faits suivants, schématisés en une planche interprétative :

— *Vers la cathode* migrent et sont observables au maximum trois fractions. La plus distale, n° — 3 (« moins 3 ») est importante chez la larve; elle diminue de concentration chez la nymphe et devient l'unique fraction chez le papillon. Une fraction fortement concentrée, n° — 1, migrant très peu, apparaît au début du filage et persiste pendant toute la vie nymphale; elle disparaît chez le papillon. Entre ces deux constituants une fraction, n° — 2, très faiblement concentrée est quelquefois visible.

— *Vers l'anode* migrent au maximum 15 fractions que nous numérotons de 1 à 15, la n° 15 étant la plus distale.

— A la fin du 4e âge et au début du 5e, la fraction n° 5 (c'est une chromoprotéine) domine les 12 composants alors visibles (électrophorégramme I de la planche interprétative);

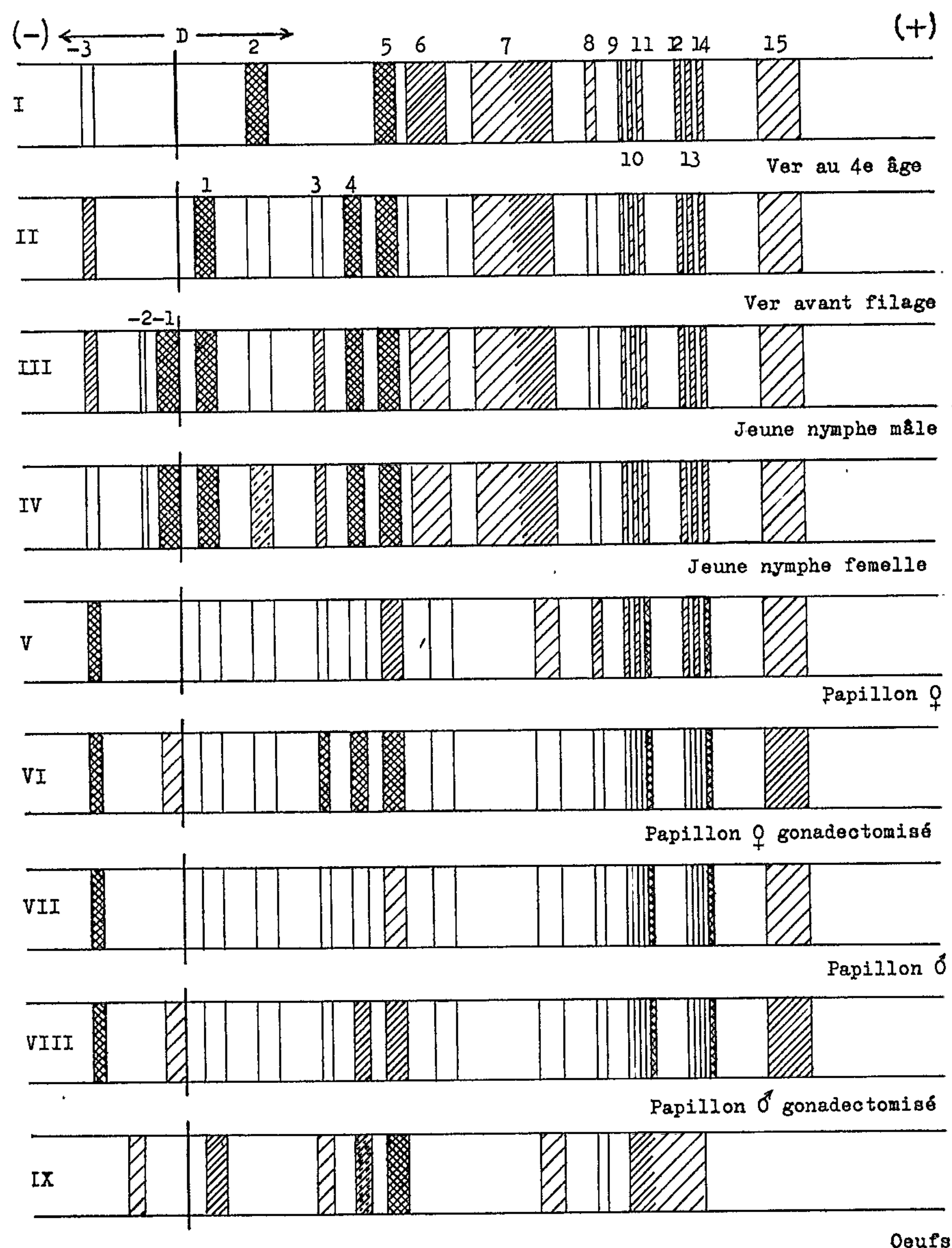
— Avant la montée, les fractions nos 1, 3 et 4 apparaissent, l'ensemble 4 + 5 étant déjà très concentré (élec. II);

— Au début du filage, la fraction n° 1 chez le mâle, ou bien n° 2 chez la femelle, acquiert une concentration d'importance égale à l'ensemble 4 + 5;

— Chez les jeunes nymphes (Élec. III et IV) on peut distinguer les mêmes fractions avec toujours la différence sexuelle constatée au début du filage. Vers la fin de la vie nymphale plusieurs fractions ont une importante concentration : ce sont les nos 1, 4 + 5, 7, 11 et 15;

— Chez les papillons, le taux protéique est très faible et seules ne sont bien visibles que les fractions distales nos 11, 14 et 15 (Élec. V et VII);

— Les protéines solubles des œufs, obtenues en broyant des œufs dans un peu de solution tampon, sont semblables à celles trouvées dans l'hémolymphe de la chenille avec, en particulier, une grande concentration des composants 3, 4 + 5 (Élec. IX).



Schémas interprétatifs des électrophorégrammes d'hémolymphe de Vers à soie normaux et privés de gonades.

Remarque. — Nous avons réalisé un gel d'amidon à deux dimensions : à la première migration, semblable à celle faite en gel unidimensionnel, fait suite une deuxième, perpendiculaire à la première et réalisée avec les conditions expérimentales suivantes : d. d. p. = 175 V; I = 20 mA; t = 8 h.

Cet électrophorégramme permet de confirmer l'existence des 15 fractions émigrant vers l'anode. Il révèle de plus l'hétérogénéité de la fraction n° 5 et confirme l'existence du composant n° — 2, migrant vers la cathode.

L'électrophorèse unidimensionnelle ou bidimensionnelle en gel d'amidon permet un fractionnement bien supérieur à celui réalisé sur papier : 18 fractions au lieu de 7, et cette étude servira de référence pour suivre les variations des protéines des vers privés de gonades.

2. *Cycle électrophorétique des Vers à soie privés de gonades.* — L'ablation des gonades, faites par deux incisions dorsales (5e segment abdominal), ne perturbe pas apparemment le cycle biologique du Ver à soie lorsqu'elle est pratiquée après la IIIe mue larvaire ou quelques jours après la IVe (dernière mue larvaire : D. M.) : le dernier âge, pour des Vers à soie de race *Nistari* étudiés, dure de 12 à 15 jours, le stade nymphal 10 jours. Les imagos femelles ont l'abdomen très dilaté et saignent abondamment par piqure dans le vaisseau dorsal.

Nous avons suivi l'évolution des protéines de l'hémolymphe de ces animaux gonadectomisés et de la comparaison avec les témoins nous retiendront les faits suivants :

— Pour les animaux de sexe femelle considérés aux stades suivants : filage, prénymphose ou pendant les huits premiers jours de la vie nymphale, aucune différence nette n'est observable. Ce n'est qu'en fin de nymphose que des différences apparaissent et sont confirmées par l'analyse du sang des imagos à l'émergence et même âgés de 3, 4 et 5 jours.

Si l'on compare le sang des papillons à l'émergence (Élec. V : témoin, VI : opéré), on constate :

— Le taux protéique élevé du sang des « gonadoprivés » par rapport à celui des témoins;

— La concentration très importante des fractions migrant vers l'anode en particulier, nos 3, 4 et 5.

— La persistance vers la cathode du composé n° 1 qui disparaît normalement chez les papillons témoins;

— Chez les animaux de sexe mâle, les différences apparaissent en fin de nymphose, comme chez les femelles, mais sont beaucoup moins marquées. Il y a là encore persistance de la fraction n° — 1 et concentration plus importante de l'ensemble 4 et 5 (Élec. VIII).

Conclusions. — Après avoir mis en évidence un nombre important de fractions protéiques dans l'hémolymphe du Ver à soie et suivi au cours de son cycle biologique les variations relatives de ces diverses fractions, il nous a été possible de mettre en évidence le rôle, peut-être pas unique, de certaines d'entre elles. En particulier chez la femelle, il n'est pas douteux qu'un peu avant l'éclosion de l'imago, l'ovaire commence à fixer, ou fixe plus activement et préférenciellement, certaines protéines de l'hémolymphe: celles numérotées par nous nos; 3, 4 et 5, qui chez l'animal gonadectomisé sont en excès par rapport au témoin. La gonade mâle fixe moins abon-

damment les composants 4 et 5, ce qui est en accord avec le fait connu que l'ovogenèse, à cause de la vitellogenèse, utilise plus de protéines que la spermatogenèse.

Alors que la Biochimie ne nous donne pas la possibilité d'analyser les protéines de l'hémolymphe des Insectes, l'électrophorèse en gel d'amidon nous permet d'en individualiser un nombre important, et, combinée à des interventions chirurgicales précises, d'attribuer un rôle probable à certaines d'entre elles.

Nous n'avons pas encore mis en évidence comme Telfer (4) chez *H. cecropia*, une protéine propre au sexe femelle, mais nos expériences suggèrent qu'un groupe repérable de protéines interviennent, chez le mâle et chez la femelle, dans le fonctionnement des gonades.

(1) J. Groulade, M. Lamy et J.-J. Bounhiol, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3112.
(2) M. Lamy, J. Lahargue et J.-J. Bounhiol, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3590.
(3) J. Groulade et C. Ollivier, *Ann. Biol. Clin.*, 1960, XVIIIe année, nos 10-12, p. 595-601.
(4) W. H. Telfer, *J. Gén. Physiol.*, 37, 1954, p. 539-558.

(Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

BIOCHIMIE. — *Mise en évidence d'acide ribonucléique de type messager dans les cellules du foie de Rat.* Note de Mlle **Paulette Derumez**, présentée par M. Jean Roche.

Le RNA radioactif, présent dans les noyaux des cellules hépatiques de Rat, 20 mn après l'injection de phosphates minéraux, marqués par le ^{32}P, possède une composition voisine de celle du DNA.

Des cinétiques d'incorporation du ^{32}P dans les ribomononucléotides du foie de Rat ont été entreprises au laboratoire [1] pour éclaircir le problème de la biosynthèse des RNA des différentes fractions cellulaires. Examinés à la lumière des récents travaux concernant les RNA messagers, les résultats de la mesure de la radioactivité des nucléotides, 20 mn après l'injection de ^{32}P à l'animal, conduisent à admettre pour le RNA néoformé dans les noyaux, une composition voisine de celle du DNA (U remplaçant T) [2] (tableau I).

Tableau I.

Fraction cellulaire.	Temps de marquage.	Nucléotides.	Activité spécifique (*).	Composition RNA total (**).	Activités relatives.	Composition RNA néoformé (**)
Noyaux	5 mn	U	1 187	25	29 675	30,9
		G	850	29	24 650	25,6
		C	789	25	19 725	20,5
		A	1 043	21	21 903	23
	20 mn	U	80 000	25	200	28,8
		G	50 000	29	145	20,8
		C	60 000	25	150	21,6
		A	95 000	21	200	28,8
	2 h	U	520 000	25	130	25
		G	480 000	29	139	26,7
		C	500 000	25	125	24
		A	400 000	21	126	24,3
Microsomes	15 mn	U	1 400	20	280	32,1
		G	700	30	210	24,2
		C	600	30	180	20,7
		A	1 000	20	200	23
Mitochondries	15 mn	U	2 280	20	456	32,3
		G	1 200	30	360	25,5
		C	850	30	255	18
		A	1 700	20	340	24,1

(*) En coups par minute et par milligramme de P nucléotidique.
(**) Molécules de nucléotides pour 100 molécules de nucléotides totaux.

La radioactivité est déjà mesurable dans les noyaux 5 mn après l'administration du traceur, mais le RNA marqué possède alors une composition

différente de celle du DNA. Toutefois, on constate que le RNA néoformé est plus riche en U et A et plus pauvre en G et C que le RNA cellulaire total. Un RNA radioactif de composition presque identique se retrouve dans les microsomes et dans la fraction « mitochondries » dès l'apparition de la radioactivité, c'est-à-dire au temps 15 mn (tableau I).

On peut supposer alors l'existence de RNA de type messager formé dans le noyau et migrant dans le cytoplasme où il se fixe sur les ribosomes et les polysomes. La différence de composition entre DNA et RNA néoformé dans les temps courts peut être due à une transcription partielle des gènes; cette transcription paraît au contraire totale au temps 20 mn.

On peut également voir dans ces résultats soit l'indice d'une non-saturation par le ^{32}P du RNA néoformé, soit la preuve de l'inégalité des activités spécifiques de ses nucléotides dans les temps inférieurs à 20 mn. On peut encore, en considérant que le RNA messager est une chaîne polyribonucléotidique simple, identique à une chaîne DNA et complémentaire de l'autre, concevoir que sa composition diffère de celle du DNA en double hélice.

Si l'on associe théoriquement le RNA marqué, présent dans les noyaux au temps 5 mn, à une chaîne complémentaire, le RNA formé possède une composition qui rappelle celle du DNA (tableau II). Il est alors permis de supposer que la similitude observée entre la composition du RNA marqué et celle du DNA au temps 20 mn est due à l'existence de doubles chaînes de ce type.

TABLEAU II.

RNA radioactif (noyaux 5 mn).		*RNA complémentaire.*		*RNA formé.*	
U.....	39,9	A.....	30,9	U.....	27
G.....	25,6	C....	25,6	G.....	23
C.....	20,5	G....	20,5	C.....	23
A....	23	U....	23	A.....	27

Au-delà de 20 mn, la composition du RNA marqué s'écarte de celle du DNA et, au temps 2 h, elle est compatible avec la présence d'un mélange de RNA néoformés, constitué de 40 % de RNA de type AU (RNA messager) et de 60 % de RNA de type GC (RNA ribosomal ou soluble). Ceci est en accord avec les résultats de Kitazume et Ycas ([3]) pour la levure et avec ceux de Midgley ([4]) pour différentes bactéries.

Mode opératoire. — La composition du RNA marqué est calculée en multipliant les activités spécifiques de chaque nuléotide par le pourcentage de ce nucléotide dans le RNA de la fraction cellulaire étudiée.

Le fractionnement cellulaire est effectué selon la méthode de Schneider modifiée ([5]) par centrifugation différentielle d'un homogénat de foie dans le saccharose 0,25 M contenant $CaCl_2$ 0,0018 M.

Les activités spécifiques des nucléotides sont déterminées selon le mode opératoire de Boulanger et Montreuil ([6]).

La technique de détermination de la composition du RNA de chaque fraction cellulaire est celle décrite par Montreuil et coll. ([7]) : dosage de P sur les nucléotides séparés par chromatographie sur papier dans le système solvant de Boulanger et Montreuil ([8]) et dosage spectrophotométrique des nucléotides séparés par électrophorèse dans le tampon de Davidson et Smellie ([9]).

Discussion. — Il est probable que la composition du RNA nucléaire donnée dans le tableau I ne correspond pas exactement à la réalité, les techniques de fractionnement cellulaire étant encore imparfaites et l'examen au microscope électronique des noyaux isolés, montrant des morphologies assez profondément altérées ([10]). Cependant, le calcul des activités relatives des nucléotides des RNA marqués est possible et donne des résultats qui rendent compte de la composition des RNA néoformés, si toutefois on admet que, dans ces RNA, les activités spécifiques des différents nucléotides sont égales.

Les mesures directes nous paraissent préférables à la détermination de la composition du RNA néoformé après son isolement, le RNA messager étant en effet extrêmement sensible à l'action des nucléases.

(1) J. Montreuil, P. Derumez et P. Boulanger, résultats non publiés.

(2) RNA, acide ribonucléique; DNA, acide désoxyribonucléique; U, G, C, A, T, désignent respectivement les acides uridylique, guanylique, cytidylique, adénylique et thymidylique.

(3) Y. Kitazume et M. Ycas, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 391.

(4) J. E. M. Midgley et B. J. Mc Carthy, *Biochim. Biophys. Acta*, 61, 1962, p. 696.

(5) G. H. Hogeboom, W. C. Schneider et M. J. Striebich, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 111.

(6) P. Boulanger et J. Montreuil, *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 619.

(7) J. Montreuil, P. Derumez et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3100.

(8) P. Boulanger et J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 784.

(9) J. N. Davidson et R. M. S. Smellie, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 594 et 599.

(10) J. Montreuil, A. Dupont, A. Demaille et J. Driessens, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2079.

(*Institut de Recherches sur le Cancer de Lille,*
Convention de la Délégation à la Recherche Scientifique,
Comité Cancer et Leucémie, n° 61-FR-219.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Purification de l'hormone thyréotrope de Bœuf.* Note de MM. **Jean-Pierre Chauvet**, **Gilbert Ress** et **Roger Acher**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'hormone thyréotrope a été purifiée en mettant en œuvre une méthode rapide comportant, comme fractionnement ultime, une chromatographie sur Amberlite CG-50 après traitement des préparations par l'urée. Les opérations décrites permettent d'obtenir en deux semaines 40 à 70 mg d'un produit titrant 20-30 U./mg, soit 2 000 fois plus actif que la poudre antéhypophysaire, avec un rendement global en activité de 15 à 20 %.

La purification de l'hormone thyréotrope a considérablement progressé ces dernières années, en particulier grâce aux travaux de Condliffe [(1), (2)] et de Pierce [(3), (4)], et des préparations environ 2 000 fois plus actives que la poudre antéhypophysaire ont été obtenues d'une façon reproductible. Néanmoins la caractérisation chimique précise n'a pas encore été réalisée, et si le poids moléculaire paraît compris entre 26 000 et 31 000 [(5), (6)], la constitution n'est qu'approximativement connue [(2), (3)], et l'on ignore encore le nombre de chaînes peptidiques constituant la molécule. Les difficultés sont dues en partie à la faible quantité de matériel recueillie en fin de purification et à la nécessité de traiter des lots importants de glandes. Nous décrivons ici un procédé permettant de préparer rapidement et avec un bon rendement une substance purifiée, possédant une activité biologique de 20 à 30 unités U. S. P./mg.

La purification de l'hormone est suivie en mesurant l'activité biologique des fractions d'après la fixation de ^{131}I par la thyroïde de la Souris. La méthode de Querido (7) et de Fontaine (8) a été simplifiée de façon à réduire à 4 jours la durée du dosage. Des souris femelles de race « Swiss », âgées de 3 semaines environ, reçoivent le 1er jour un régime commercial « Ratigène » enrichi d'une dose élevée de caséine iodée (200 mg/kg) de façon à réaliser rapidement le blocage pharmacodynamique de la sécrétion de thyrotropine endogène. Les échantillons à doser dissous dans du sérum physiologique sont injectés en deux fractions égales les 2e et 3e jours (voie intrapéritonéale; volume : 0,5 ml). L'iode radioactif est administré après la seconde injection des échantillons (voie intrapéritonéale; 1 μC dans 0,25 ml). Le 4e jour les animaux sont tués par action du chloroforme et les thyroïdes prélevées sont soumises au comptage. La précision observée sur une cinquantaine d'essais mettant en jeu 200 souris chacun est semblable à celle de la méthode originale utilisée au début des recherches.

La méthode de purification comporte quatre étapes principales et les produits obtenus sont appelés respectivement « primaire », « secondaire », « tertiaire » et « quaternaire ». L'extraction des glandes s'effectue suivant Ciereszko (9). 400 g de poudre acétonique antéhypophysaire de Bœuf

(0,015 unités U. S. P./mg) sont broyés pendant 5 mn à l'« Omni-Mixer » Servall avec une solution de ClNa à 2 % à raison de 1250 ml par fraction de 100 g de poudre. Le pH est ajusté à 7,5 avec NaOH 0,2 N et la suspension est agitée pendant 1 h à 2°C. La suspension est alors centrifugée à 21 000 g et à 5°C en utilisant le rotor-cuvette (1600 ml) de l'ultracentrifugeuse Spinco. Le culot de chaque fraction est retraité de façon semblable avec 1200 ml de NaCl 2 % et les différentes solutions surnageantes sont réunies (volume total : 8 000 ml environ). Le pH est alors ajusté à 4 au moyen de HCl N, et l'on ajoute un volume égal d'acétone refroidie à 5°C. On laisse 3 h à 5°C et le précipité formé est éliminé par centrifugation continue dans un appareil Servall. On ajoute alors à la solution claire, un volume égal d'acétone de façon à porter le titre à 75 % (volume total : 32 000 ml environ), et le précipité formé est recueilli par le même procédé. Le culot est traité par l'acétone anhydre, extrait par 200 ml d'eau distillée, puis la solution dialysée est lyophilisée. On obtient à ce stade environ 4,5 g d'un matériel « primaire » titrant 1,0 unité U. S. P./mg.

Le produit est alors chromatographié sur une colonne de diéthylamino-cellulose selon Condliffe et Bates [1]. On utilise une colonne de 4,25 × 15 cm équilibrée avec un tampon glycinate pH 9,5 de force ionique 0,005. Le matériel primaire dissous dans 100 ml de ce tampon est placé sur la colonne. Le lavage avec 300 ml du tampon $\mu = 0{,}005$ élimine les protéines inactives non adsorbées. L'hormone est éluée avec un tampon $\mu = 0{,}1$. La solution est concentrée, dialysée et lyophilisée. On obtient environ 1,5 g d'un matériel « secondaire » titrant 2,0 unités U. S. P./mg.

Le matériel secondaire est chromatographié sur une colonne d'Amberlite CG-50. La colonne (2,5 × 20 cm) est équilibrée à pH 7 avec un tampon phosphate 0,05 M. Le produit est dissous dans 50 ml de tampon et placé sur la colonne. On lave avec 150 ml de tampon de façon à éliminer les protéines non adsorbées et l'on élue ensuite la thyrotropine à l'aide d'une solution de phosphate disodique 0,5 M (pH 9,2). La solution est énergiquement dialysée et lyophilisée. On obtient environ 300 mg d'un matériel « tertiaire » titrant 8 à 10 unités U. S. P./mg.

A ce stade les procédés classiques de fractionnement permettent difficilement d'obtenir un produit plus actif, la thyrotropine paraissant former des agrégats avec les protéines contaminantes. La dissociation de ces agrégats a été réalisée en maintenant le matériel « tertiaire » pendant 2 h dans une solution d'urée 7 M. Après ce traitement, une chromatographie sur Amberlite CG-50 équilibrée à pH 7 (phosphate 0,05 M) permet d'éliminer une partie des substances contaminantes qui, n'étant plus associées à l'hormone, ne sont plus retenues par l'échangeur. Après élution au moyen d'un gradient linéaire de pH et de force ionique (phosphate 0,05 M pH 7 à 0,3 M pH 8,5), on recueille une fraction active contenant 40 à 70 mg d'un matériel titrant 20-30 unités U. S. P./mg. L'ensemble des opérations exige environ deux semaines, le rendement global en activité par rapport

à la poudre hypophysaire étant de l'ordre de 15 à 20 %. Le procédé a d'abord été appliqué à petite échelle (une quinzaine de préparations mettant en œuvre 100 ou 200 g de poudre antéhypophysaire) et le tableau suivant montre que la reproductibilité des résultats est conservée à grande échelle (400 g de poudre hypophysaire).

Purification de la thyrotropine de Bœuf.

Préparations 400 g de poudre antéhypophysaire (0,015 U./mg).	« Primaire ».		« Secondaire ».		« Tertiaire ».		« Quaternaire ».	
	Poids (g).	Activité (U./mg).	Poids (g).	Activité (U./mg).	Poids (g).	Activité (U./mg).	Poids (mg).	Activité (U./mg).
AB_{33}..........	4,77	1,0	1,82	2,1	0,771	4,0	35,5	20,0
AB_{34}..........	4,64	0,9	1,41	2,09	0,218	8,5	75,0	27,9
AB_{35}..........	4,90	1,1	1,30	2,31	0,188	10,2	75,2	20,4

(1) P. G. Condliffe, R. W. Bates et R. M. Fraps, *Biochim. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 430.
(2) R. W. Bates et P. G. Condliffe, *Recent Progress in Hormone Research*, 16, 1960, p. 309.
(3) J. G. Pierce, M. E. Carsten et L. K. Wynston, *Ann. New York Acad. Sc.*, 86, 1960, p. 612.
(4) M. E. Carsten et J. G. Pierce, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 78.
(5) J. G. Pierce et M. E. Carsten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3482.
(6) Y. A. Fontaine et P. G. Condliffe, *Biochemistry*, 2, 1963, p. 290.
(7) A. Querido, A. A. H. Kassenarr et L. D. F. Lameyer, *Acta Endocrinol.*, 12, 1953, p. 335.
(8) Y. A. Fontaine, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 183.
(9) L. S. Ciereszko, *J. Biol. Chem.*, 160, 1945, p. 585.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris.)

ENZYMOLOGIE. — *Propriétés physicochimiques et enzymologiques d'un inhibiteur de désoxyribonucléase I extrait du sérum de Rat.* Note de MM. **Gérard Berger** et **Pierre May** [1], présentée par M. Maurice Fontaine.

On isole du sérum de Rat, une fraction d'inhibiteur de DNAse I enrichie 170 fois par rapport au sérum, et l'on décrit quelques-unes de ses propriétés physicochimiques et enzymologiques. On montre que l'inhibiteur de DNAse I agit par fixation sur l'enzyme.

Introduction. — Des inhibiteurs de DNAse I ont été mis en évidence dans des cellules et liquides biologiques de divers types. Récemment, U. Lindberg [[2], [3]] a purifié celui qui est présent dans la rate de Veau et il en a décrit les propriétés. B. Festy et C. Paoletti [4], R. Zalite et J. Roth [5] ont poursuivi un travail analogue sur celui du foie de Rat. Pour notre part, nous avons extrait celui qui est contenu dans le sérum de Rat et nous exposons ici quelques-unes de ses propriétés physicochimiques et enzymologiques.

Matériel et méthodes. — Le DNA, hautement polymérisé, est isolé du thymus de Veau par le laboratoire Choay. La DNAse I utilisée est la DNAse pancréatique de Bœuf (Sigma).

— L'inhibiteur de DNAse I est extrait du sérum de Rat par chromatographie sur DEAE-cellulose suivie d'une filtration sur gel de Sephadex G 200.

a. La chromatographie sur DEAE - cellulose a été préalablement décrite [6]. L'activité inhibitrice est stabilisée au cours des opérations par le mercaptoéthanol à 1 %. Dans ces conditions, elle est récupérée intégralement, l'enrichissement obtenu (mesuré par l'activité inhibitrice rapportée au taux de protéines) est de 67 fois.

b. La fraction précédente est concentrée, dialysée et passée sur une colonne de Sephadex G 200 (2×30 cm) équilibrée par du tampon phosphate 0,15 M pH 5,8. L'activité inhibitrice est contenue dans un seul pic. L'enrichissement final est de 170 fois, par rapport au sérum et le rendement de 77 %.

— Les dosages d'activité sont effectués selon la technique viscosimétrique décrite par nous [7].

— Nous avons utilisé la méthode de Poulik [8] pour les électrophorèses en gel d'amidon.

Résultats. — L'inhibiteur de DNAse I ainsi préparé présente les propriétés générales des protéines déjà décrites pour divers inhibiteurs analogues [[2] à [6]].

— L'électrophorèse en gel d'amidon (*fig.* 1) révèle des bandes *a*, *b*, *c*, *d* de mobilité correspondant à des α-globulines [9]. Lorsqu'elle est

effectuée en présence de mercaptoéthanol, on n'observe plus qu'une seule bande (*fig.* 1). Nous n'avons pas comparé sa mobilité à celle d'une protéine du sérum de Rat déjà décrite, les mobilités étant modifiées considérablement en présence de mercaptoéthanol.

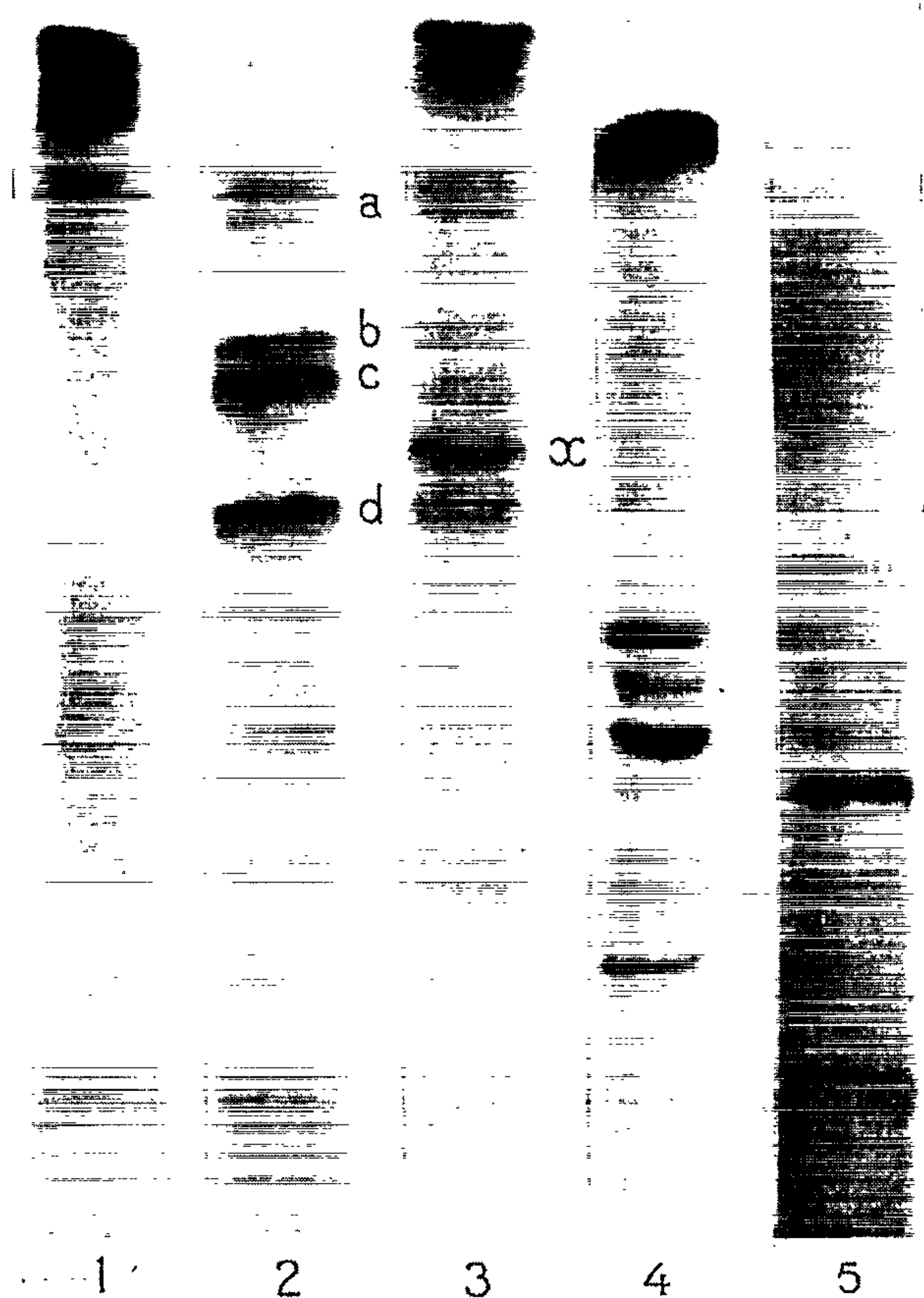


Fig. 1. — Électrophorèse en gel d'amidon.

1, DNAse pancréatique de Bœuf, 2 mg; 2, inhibiteur de Rat, 1 mg; 3, mélange des deux précédents, 2 mg + 1 mg; 4, témoin de sérum de Rat; 5, inhibiteur de Rat, 1 mg, le gel d'amidon contient 1 % de mercaptoéthanol.

— D'autre part, l'analyse par ultracentrifugation analytique ([10]), avec ou sans mercaptoéthanol, prouve l'existence de deux constituants, l'un de masse moléculaire 107 000 (62 %), l'autre de masse 62 000 (38 %).

Nous nous attachons à poursuivre la purification de l'inhibiteur afin de préciser le rôle de chacun de ces deux constituants.

Propriétés enzymologiques. — Diverses expériences tendent à prouver que l'inhibiteur sérique de Rat agit par fixation sur la DNAse :

a. L'activité inhibitrice croît en fonction du temps d'incubation avec la DNAse, pour atteindre un plateau au bout de 15 mn (nous utilisons ce temps d'incubation dans notre méthode de dosage).

b. La chromatographie sur DEAE-cellulose ou la filtration sur gel de Sephadex G 200 d'un mélange de DNAse et de son inhibiteur montre qu'on ne retrouve pas l'activité DNAsique dans les fractions où elle est éluée lorsqu'elle est seule mais qu'on la retrouve très sensiblement dans celles correspondant à l'inhibiteur (*fig.* 2). Ceci tend à faire penser qu'il se forme un complexe de DNAse et d'inhibiteur, ayant une activité DNAsique résiduelle.

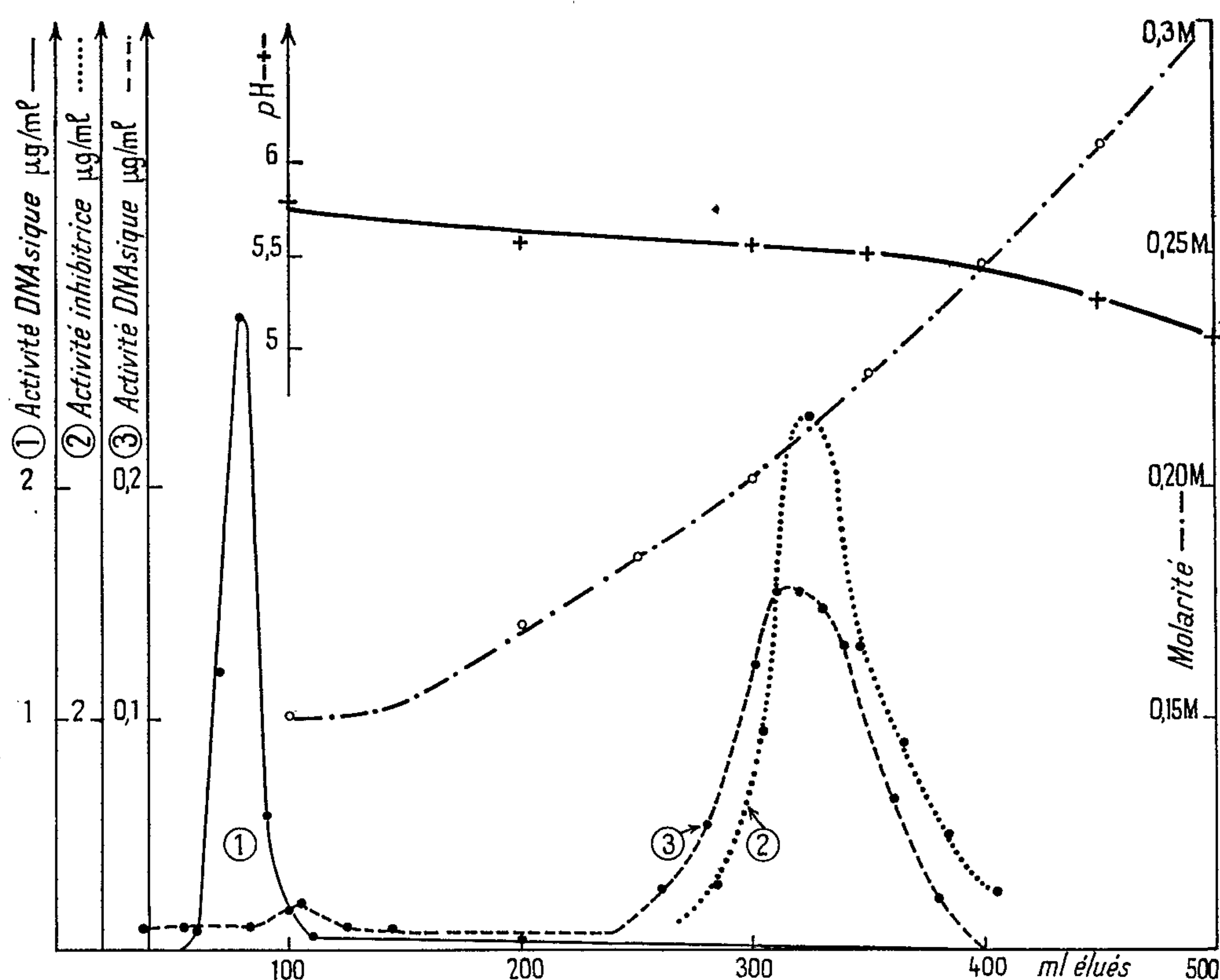


Fig. 2. — Chromatographie sur DEAE-cellulose.

1, activité DNAsique pour 80 µg de DNAse pancréatique seule, en microgrammes par millilitre; 2, activité inhibitrice contenue dans 10 ml de sérum de rat adulte, en microgrammes par millilitre d'équivalent de DNAse inhibée; 3, activité DNAsique résiduelle pour un mélange de 80 µg de DNAse et de 4,3 mg de la préparation d'inhibiteur, en microgrammes par millilitre d'équivalent de DNAse.

c. L'électrophorèse en gel d'amidon d'un mélange de DNAse (2 mg) et d'inhibiteur sérique de Rat (1 mg) fait apparaître une nouvelle bande (x) que nous serions tentés d'attribuer au complexe. D'autre part, les bandes b et c de la préparation d'inhibiteur ont pratiquement disparu tandis que d se trouve atténuée (*fig.* 1).

d. L'examen des courbes de vitesse de réaction en fonction de la concentration en DNA, montre que l'inhibition ne diminue pas lorsqu'on augmente la concentration en substrat et laisse à penser que l'inhibition

est du type non compétitif. Ceci rejoint les résultats de J. M. Loiselle et R. Carrier ([11]) sur l'inhibiteur cytoplasmique du foie de Rat.

e. Selon notre méthode de dosage viscosimétrique, 1 μg de notre préparation inhibe 0,06 μg de DNAse pancréatique. Nous nous appliquons à déterminer si cette disproportion correspond à un faible degré de pureté de notre préparation ou au fait que l'inhibiteur sérique de *Rat* inhibe incomplètement la DNAse pancréatique de *Bœuf* en donnant un complexe encore actif.

Conclusion. — Deux opérations, la chromatographie sur DEAE-cellulose et la filtration sur gel de Sephadex permettent d'isoler une fraction d'inhibiteur de DNAse I enrichie 170 fois par rapport au sérum de Rat, avec un rendement de 77 %. Si l'électrophorèse des protéines de cette fraction en gel d'amidon avec 1 % de mercaptoéthanol, ne révèle qu'une seule bande, l'ultracentrifugation analytique indique qu'il s'agit d'un mélange de deux constituants et le dosage employé montre que 1 μg de la préparation inhibe 0,06 μg de DNAse. L'inhibiteur de DNAse préparé ici agit par fixation sur l'enzyme : l'inhibition augmente en fonction du temps d'incubation avec la DNAse, l'activité DNAsique est entraînée par l'inhibiteur lors de la chromatographie sur DEAE ou de la filtration sur gel de Sephadex, l'électrophorèse en gel d'amidon du mélange inhibiteur + DNAse montre l'existence d'une bande d'une mobilité électrophorétique différente de celles des constituants initiaux. De plus, l'inhibition paraît être du type non compétitif avec le substrat.

([1]) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle Janine Bordé.

([2]) U. Lindberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 82, 1964, p. 237.
([3]) U. Lindberg, *Biochem. J.*, 92, 1964, 27 p.
([4]) B. Festy et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3682.
([5]) R. Zalite et J. S. Roth, *Arch. Biochem. Biophys.*, 107, 1964, p. 16.
([6]) G. Berger et P. May, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1093.
([7]) G. Berger et P. May, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 738.
([8]) M. Poulik, *Nature*, 180, 1957, p. 1477.
([9]) G. Boffa et J. Fine, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 7, 1962, p. 813.
([10]) L'analyse par ultracentrifugation a été effectuée par Mme Wurmser, Directeur de la Station centrale d'ultracentrifugation du C. N. R. S.
([11]) J.-M. Loiselle et R. Carrier, *Canad. J. Biochem. and Physiol.*, 41, 1963, p. 2423.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif, Seine*).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 SEPTEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage :

Mes oiseaux, par M. **Léon Binet**, qui s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de notre Compagnie un livre consacré aux oiseaux (1) et que M. Jean Rostand a bien voulu préfacer.

Comme biologiste, j'ai voulu insister sur l'étude des oiseaux faite en liberté; je suis convaincu de l'utilité des laboratoires de physiologie ambulante, persuadé que dans ce domaine il y a beaucoup à gagner.

Médecin, j'ai tenu à souligner la répercussion possible du monde des oiseaux sur la santé des hommes. La leucémie des poules a été analysée; des maladies à virus ont été exposées et des affections parasitaires ont été étudiées. J'ai cru aussi devoir insister, ici, sur l'œuf aliment, là sur l'intérêt de la chair des pensionnaires de la basse-cour.

Onze figures illustrent notre Ouvrage.

Techniques de laboratoire en virologie humaine, par M. **Pierre Lépine** et collaborateurs. Il s'exprime en ces termes :

L'Ouvrage que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences (2) est l'œuvre d'une équipe de travailleurs qui appartiennent en presque totalité au Service des Virus de l'Institut Pasteur.

Il s'agissait de décrire et de présenter les techniques virologiques dont le rapide développement, au cours des dernières années, a bouleversé les méthodes de travail et de recherche dans le domaine des virus et rendu périmés les Ouvrages les plus classiques en ce domaine. C'est donc à un

(1) Léon Binet, *Mes oiseaux*, Librairie Maloine, Paris.

(2) P. Lépine, *Techniques de Laboratoire en Virologie humaine* (isolements, identification, sérologie, diagnostic), avec la collaboration de P. Atanasiu, M. Capponi, G. Cateigne, O. Croissant, J. De Rudder, A. Eyquem, P. Giroud, C. Hannoun, J. Lassalle, J. Maurin, J. Orfila, J. Samaille et J. Virat, Masson et Cie, Paris, 1964, 840 pages, 134 figures et 7 planches; prix : 120 F.

inventaire complet des techniques de la virologie, plus particulièrement appliquées à l'étude des maladies de l'Homme, que nous nous sommes livrés.

La première partie de l'Ouvrage traite des méthodes générales d'isolement, de culture, d'identification, ce qui a conduit à décrire complètement les différentes méthodes de cultures cellulaires et les techniques de sérologie en virologie. Les techniques les plus récentes telles que l'immuno-précipitation, l'immuno-fluorescence, la microscopie électronique, les méthodes d'isolement des virus des eaux ont été décrites avec toutes les précisions nécessaires. Les méthodes de calcul statistique appliquées à la biologie sont décrite, et des tables de logarithmes spécialement adaptées les accompagnent.

La deuxième partie comprend l'application des techniques générales aux cas particuliers de chaque virus ou groupe de virus considéré. Il est apparu nécessaire d'adjoindre aux virus proprement dits les germes des néo-rickettsioses et des rickettsioses humaines, affections qui, bien que n'étant pas des maladies virales, sont néanmoins unies à celles-ci par tant d'analogies épidémiologiques ou cliniques que leur différenciation d'avec les maladies virales constitue un problème quotidien pour les laboratoires. Chaque chapitre est accompagné d'une bibliographie soigneuse et l'éditeur a permis une abondante illustration qui contribue utilement à la documentation.

Nous souhaitons que cet Ouvrage soit appelé à rendre aux laboratoires de recherche ou de diagnostic virologique les services en vue desquels des mois de travail ont été consacrés à le rédiger.

Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques à 1/1 000 000 : Feuille Jagannâth; Feuille Madras et Notice; *Feuille Godavari* et Notice, par MM. Henri Gaussen, P. Legris et M. Viart.

M. **Roger Heim** présente deux Ouvrages :

— *Contribution à l'étude floristique de la Côte-d'Ivoire et des territoires limitrophes. I. Dicotylédones. II. Monocotylédones et Ptéridophytes*, par Laurent Ake Assi. Préface de G. Mangenot.

— *Comptes rendus du IVe Congrès international des Algues marines*, Biarritz, septembre 1961, par Ad. Davy de Virville et J. Feldmann.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Manipulations de chimie physique*, par J. M. Wilson, R. J. Newcombe, A. R. Denaro et R. M. W. Rickett, traduction française par S. Combet.

2° *Les C*-Algèbres et leurs représentations*, par Jacques Dixmier (Fascicule XXIX des *Cahiers Scientifiques*).

3° *L'automatisation des recherches documentaires. Un modèle général*, « *Le Syntol* », par R. C. Cros, J. C. Gardin et F. Lévy.

4° *Chromatographie sur couches minces*, par KURT RANDERATH, traduit de l'allemand, par NGUYÊN-DANG-TÂM.

5° Cuadernos de historia de la salud puplica : *Bicentenario de Tomas Romay*, 1764-1849 par CÉSAR RODRIGUEZ EXPOSITO.

6° Id. *Centenario del nacimiento del dr. Francisco Dominguez Roldan*, 1864-1942 par MARIA LUIZ DOMINGUEZ ROLDAN.

7° Unity Hospital. Department of surgery and laboratory of surgical research : *The William Fordham's first memorial lecture on the therapy of arteriosclerosis and essential hypertension by activation of fibrinolysis and facts that put this on a pharmacologic basis*, par YUSUF I. MISIRLIOGLU. Préface de B. G. SHAFIROFF.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **RENÉ LUCAS**, élu Académicien libre le 8 juin 1964, en remplacement de M. LOUIS HACKSPILL, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture du décret en date du 23 juillet 1964 approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **ANDRÉ LALLEMAND** signale la présence de M. **MERLE WALKER**, Astronome à l'Observatoire de Lick, Université de Californie et M. le **PRÉSIDENT** celle de M. **STIG VEIBEL**, Correspondant à l'Académie, Professeur de Chimie organique à l'École des Hautes études techniques du Danemark. Il leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Baltimore (U. S. A.), le 16 septembre 1964, de M. **ALFRED BLALOCK**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

DÉLÉGATIONS.

M. **GASTON CORDIER** est désigné pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu à Bruxelles les 19, 20 et 21 octobre 1964, à l'occasion du 4e centenaire de la mort d'*André Vésale*.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarques sur l'algèbre des produits de composition.* Note de M. **Paul Lévy**, Membre de l'Académie.

Nous nous proposons dans cette Note d'attirer l'attention sur les problèmes que pose le rapprochement entre l'arithmétique des lois de probabilité, créée de 1934 à 1939 tant par nos travaux que par ceux de H. Cramér, A. Khintchine et Raikov, et les travaux plus récents de W. Rudin [1], P. Cohen [2] et d'autres auteurs qui ont considéré des répartitions absolument continues à densités de signes quelconques, et semblent avoir ignoré les travaux antérieurs des probabilistes.

1. Soit J l'ensemble des lois de répartition $\mathcal{L}$ définies sur la droite réelle R par des fonctions de répartition (f. r.) à variations totales bornées, $F(x)$. Nous supposerons $F(-\infty) = 0$, et $2F(x) = F(x-0) + F(x+0)$ pour tout $x \in R$, de manière à avoir pour chaque $\mathcal{L} \in J$ une f. r. bien définie. Soient J_{ac} et J^+ les sous-ensembles de J définis, le premier par la condition que la f. r. $F(x)$ soit absolument continue (a. c.), le second par la condition que cette f. r. soit non décroissante. J^+_{ac} désignera leur intersection. Pour les énoncés relatifs à J^+, on pourra sans rien changer d'essentiel supposer $F(\infty) = 1$, de sorte que $\mathcal{L}$ sera la loi de probabilité d'une variable aléatoire (v. a.) X.

Deux lois $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ étant définies par leurs f. r. $G(x)$ et $H(x)$, leur *produit* $\mathcal{L}_1\mathcal{L}_2 = \mathcal{L}_2\mathcal{L}_1$ sera la loi dont la f. r. est

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x-y)\, dH(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(x-y)\, dG(y). \tag{1}$$

Nous dirons qu'une loi $\mathcal{L} \in J_{ac}$ est *indécomposable dans* J_{ac} si elle ne peut pas être mise sous la forme $\mathcal{L}_1\mathcal{L}_2 (\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2 \in J_{ac})$. Dans J, il faut tenir compte de l'existence de décompositions *triviales*, pour lesquelles un des facteurs est une distribution *dégénérée*, c'est-à-dire à *support* réduit à un point (le support d'une loi $\mathcal{L}$ est l'ensemble des points qui ne sont contenus dans aucun ouvert où sa f. r. soit constante). Ces décompositions triviales existant toujours, nous dirons qu'une loi $\mathcal{L} \in J$ est *indécomposable dans* J si elle n'admet pas d'autre décomposition; la même définition s'applique dans J^+.

Il est bien connu qu'il y a dans J^+_{ac}, comme dans $J^+ - J^+_{ac}$, des lois indécomposables dans J^+ [3]. *Nous ne savons pas s'il y a des lois indécomposables dans* J. Quant à J_{ac}, il résulte du travail cité de W. Rudin que toutes les lois $\mathcal{L} \in J_{ac}$ sont d'une infinité de manières décomposables dans cet ensemble.

Après avoir aux nos 2 et 3 établi deux lemmes et rappelé et complété nos résultats antérieurs sur les lois indécomposables dans J^+_{ac}, nous donnerons quelques exemples de lois indécomposables dans un des domaines considérés et décomposables dans un domaine plus étendu. Nous terminerons en posant un problème qui, ainsi que celui signalé au précédent alinéa, nous semble mériter de retenir l'attention.

2. Lemme 1 (connu, d'ailleurs évident). — *Si* $\mathcal{L}_1$, $\mathcal{L}_2 \in J$, $S(\mathcal{L})$ *désignant le support de* $\mathcal{L}$ *et* $s(\mathcal{L})$ *l'ensemble des points de discontinuité de sa f. r., on a*

$$(2)\qquad S(\mathcal{L}_1\mathcal{L}_2) \subset S(\mathcal{L}_1) + S(\mathcal{L}_2), \qquad s(\mathcal{L}_1\mathcal{L}_2) \subset s(\mathcal{L}_1) + s(\mathcal{L}_2).$$

Si $\mathcal{L}_1$, $\mathcal{L}_2 \in J^+$, *on a*

$$(3)\qquad S(\mathcal{L}_1\mathcal{L}_2) = S(\mathcal{L}_1) + S(\mathcal{L}_2), \qquad s(\mathcal{L}_1\mathcal{L}_2) = s(\mathcal{L}_1) + s(\mathcal{L}_2).$$

Rappelons que, $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ désignant deux ensembles, $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ est l'ensemble des sommes $x + y$ ($x \in \mathcal{E}_1$, $y \in \mathcal{E}_2$).

D'après ce lemme, pour qu'une loi $\mathcal{L} \in J^+$ soit décomposable dans J^+, il faut que $S(l)$ et $s(l)$ soient de la forme $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ aucun des $\mathcal{E}_i$ n'étant réduit à un point. Cette condition, très restrictive dans le cas d'ensembles finis ou dénombrables, n'est pas suffisante. Ainsi, si $s(\mathcal{L})$ comprend quatre points, séparés par des intervalles successifs de longueurs l, $l' \neq l$, $l'' = l$, et où les sauts de $F(x)$ sont α, β, γ, δ, il faut et il suffit que $\alpha\delta = \beta\gamma$.

Lemme 2. — $\mathcal{L}_n (n = 1, 2, \ldots)$ *désignant une répartition uniforme dans un intervalle de longueur* l_n, *plusieurs lois* $\mathcal{L}_n$ *ne peuvent avoir dans* J^+_{ac} *de diviseur commun* $\mathcal{L}$ *non dégénéré que si les* l_n *ont un diviseur commun.*

La f. r. de $\mathcal{L}$ doit être, en effet, une fonction entière d'ordre ≤ 1 (puisque le support de $\mathcal{L}$ est borné) et sans zéro si celles des $\mathcal{L}_n$ n'ont aucun zéro commun; donc, sauf si les l_n ont un diviseur commun, elle est de la forme $c e^{\mu i z}$ ($c > 0$, μ réel) qui caractérise les lois dégénérées,

C. Q. F. D.

Ce résultat subsiste si l'on remplace chaque $\mathcal{L}_n$ par une de ses puissances, ou par un diviseur d'une telle puissance (remarque faite par P. Koosis dans le cas de l'exposant 2).

3. Lois indécomposables dans J^+_{ac}. — Théorème 1 [voir *loc. cit.* (3)]. — *Si* l_1, $l_2 \in (0, 1)$, *et si* l_1/l_2 *est irrationel, toute loi* $\mathcal{L}$ *ayant une densité positive et constante dans chacun des intervalles* $(0, l_1)$ et $(2, 2 + l_2)$ *et nulle en dehors de ces intervalles est indécomposable dans* J^+.

On peut se placer dans le cas du calcul des probabilités. Si alors une variable aléatoire (v. a.) X dépendant de la loi $\mathcal{L}$ est de la forme $U + V$, U et V étant indépendants, on peut supposer les plus petites valeurs possibles de ces deux termes ramenées à zéro. Leurs parties entières sont alors nécessairement paires, et l'une d'elles est nécessairement nulle. Supposons que ce soit celle de V; l étant la plus grande valeur possible de V, on a

alors $[0 \leq l \leq \mathrm{Min}(l_1, l_2)]$, et le support de U est contenu dans $[0, l_1 - l] \bigcup [2, 2 + l_2 - l]$, la partie entière N de U étant celle de X. Pour chacune des valeurs 0 et 2 de cette partie entière, X — N est la somme des deux termes indépendants U — N et V. Dans les deux cas, la loi de V doit donc diviser la loi conditionnelle de X — N, c'est-à-dire la loi de répartition uniforme dans $(0, l_i)$ $(i = 1, 2)$. D'après le lemme 2, l_1/l_2 étant supposé irrationnel, cela est impossible, sauf si $l = 0$, c'est-à-dire si la loi de V est dégénérée,

C. Q. F. D.

D'après la remarque de P. Koosis sur le lemme 2, on peut dans cet énoncé remplacer la loi de répartition uniforme par n'importe laquelle de ses puissances, et avoir ainsi des lois indécomposables dans J^+_{ac} dont les f. r. ont des dérivées continues jusqu'à tel ordre qu'on voudra. Il en existe aussi dont les f. r. sont indéfiniment dérivables. Cela résulte d'un théorème de P. Cohen [*loc. cit.* (2), p. 204-205] d'après lequel on peut former une réunion $\mathcal{E}$ d'intervalles qui n'est pas de la forme $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ (chaque $\mathcal{E}_i$ comprenant au moins deux points). On peut la prendre comme support d'une loi $\mathcal{L} \in J^+$ à f. r. indéfiniment dérivable; d'après le lemme 1, cette loi est indécomposable dans J^+.

Un raisonnement tout à fait analogue au précédent conduit au théorème plus général suivant :

Théorème 2. — *Soit* $\{a_n\}$ *une suite* (finie ou infinie) *de nombres tels que les expressions* $|a_m - a_p|$ *et* $|a_m + a_n - a_p - a_q|$ $[(m-p)(n-p) \neq 0]$ *soient toutes* $\geq 2L > 0$. *Si alors les* $l_n \in (0, L)$ *n'ont aucun diviseur commun, toute loi* $\mathcal{L} \in J^+$ *ayant pour support* $\bigcup (a_n, a_n + l_n)$, *la loi de répartition conditionnelle dans chacun de ces intervalles étant la loi de répartition uniforme* (ou une de ses puissances, ou un diviseur d'une telle puissance), *est indécomposable dans* J^+.

La démonstration est analogue à celle du théorème 1. Si $X = U + V$, on peut poser

$$U = U_1 + U_2, \qquad V = V_1 + V_2,$$

avec

$$S(U_2),\ S(V_2) \subset [0, L] \quad \text{et} \quad S(U_1 + V_1) = \bigcup a_n.$$

Alors une des v. a. U_1 et V_1 est constante; si c'est V_1, la loi de V doit diviser toutes les lois des répartitions conditionnelles de X dans les intervalles $(a_n, a_n + l_n)$. D'après le lemme 2, c'est une loi dégénérée.

On peut obtenir d'autres énoncés en rendant moins restrictives les conditions imposées aux a_n et plus restrictives celles imposées aux l_n. Si tous les l_m/l_n sont irrationnels, les conditions imposées aux a_n peuvent être très peu restrictives.

Supposons, par exemple, que la suite $\{a_n\}$ comprenne quatre points o, a, a', $a+a'$ ne formant pas une progression arithmétique (c'est-à-dire, en supposant $0 < a < a'$, que $a' \neq 2a$). Alors la somme $U_1 + U_2$ n'est pas indécomposable, et chacun des deux termes peut avoir deux valeurs possibles, o et a pour l'un, o et a' pour l'autre. Mais on n'en déduit une décomposition $X = U + V$ non triviale que si tous les rapports l_m/l_n sont rationnels. S'il n'en est pas ainsi, la loi $\mathcal{L}$ est indécomposable.

4. Exemples divers. — 1° *Lois totalement discontinues, indécomposables dans* J^+, *décomposables dans* J. — Un exemple d'une telle loi résulte de la formule

$$A^{2p+1} + B^{2p+1} = (A+B)(A^{2p} - A^{2p-1}B + A^{2p-2}B^2 - \ldots + B^{2p}), \tag{4}$$

où A et B représentent deux lois dégénérées à supports distincts, ou, si l'on préfère, les f. c. $c_1 e^{\mu_1 iz}$ et $c_2 e^{\mu_2 iz}$ ($c_1, c_2 > 0$; $\mu_1 \neq \mu_2$) de telles lois, ou encore leurs f. r. ou leurs densités de répartition; dans ces derniers cas, respectivement, le résultat de l'opération définie par la formule (1) et les produits de composition sont notés comme des produits.

Alors le premier membre de la formule (4) représente une loi à support réduit à deux points, à cela près quelconque; elle est indécomposable dans J^+ (d'après le lemme 1), et son expression par le second membre montre qu'elle est décomposable dans J.

La formule

$$A^4 + A^2B^2 + B^4 = (A^2 + AB + B^2)(A^2 - AB + B^2) \tag{5}$$

montre que la même circonstance peut se présenter pour une loi dont le support comprend trois points.

2° *Lois absolument continues, indécomposables dans* J^+_{ac}, *décomposable dans* J^+. — On obtient une telle loi en prenant $X = U + V$, U et V étant indépendants, U ayant seulement deux valeurs possibles o et $a \geq 2L$ et V dépendant d'une loi a. c. à support compris dans un intervalle de longueur $l < L$ (par exemple, à un changement d'unité près, celle qui est l'objet du théorème 1).

3° *Lois absolument continues, indécomposables dans* J^+_{ac}, *décomposables dans* J_{ac}. — D'après le théorème cité de Rudin, toutes les lois indécomposables dans J^+_{ac} ont ce caractère; mais la décomposition dans J_{ac} peut n'être pas simple. On obtient un exemple simple en se reportant à la formule (4), et en prenant pour A et B les deux lois $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ du lemme 2, n'ayant aucun diviseur commun (c'est-à-dire que l_1/l_2 est irrationnel), et la distance de leurs supports étant supérieure à l_1 et l_2.

5. Un problème non résolu. — Donnons-nous une suite infinie quelconque d'entiers n_h. Un nombre $X \in [0, 1]$ a une représentation et une seule de la forme

$$X = \sum_1^\infty \frac{U_h}{N_h} \qquad (N_h = n_1 n_2 \ldots n_h;\ U_h = 0, 1, \ldots, n_h - 1). \tag{6}$$

Si X est une v. a. uniformément répartie dans [0, 1], les U_h sont indépendants, et, pour chacun d'eux, les n_h valeurs possibles sont également probables. Si n_h est un nombre premier p, le terme U_h/N_h dépend d'une loi indécomposable. On a ainsi des diviseurs indécomposables de la loi de X, définis par les v. a. U/pN, p étant un nombre premier et N un entier positif quelconque, et U étant uniformément réparti entre les p valeurs $0, 1, \ldots, p-1$. Le problème qui se pose est alors le suivant : *la loi de X a-t-elle d'autres diviseurs indécomposables que les lois des variables* $(U/pN) + c$?

Si, comme nous le pensons, la réponse est négative, il en résulte qu'on obtient tous les diviseurs, indécomposables ou non, de la même loi, en considérant toutes les représentations de X par la formule (6), où l'on peut supposer que les n_h sont des nombres premiers, et en ajoutant une constante à une somme partielle de termes de la série au second membre. Il y a trois types de telles sommes : les sommes finies S; celles dont les compléments X — S sont des sommes finies; celles qui sont infinies ainsi que leurs compléments. Ces trois cas correspondent respectivement à des lois totalement discontinues (les valeurs possibles étant multiples d'un même nombre $1/pN$), à des lois absolument continues (à densités constantes sur une réunion d'intervalles égaux), et à des lois singulières.

Si notre hypothèse est exacte, elle donne de nouvelles démonstrations, d'une part du lemme 2 ci-dessus, d'autre part du théorème de M. Krasner (4) qui donne toutes les décompositions possibles des v. a. du type U_h (sauf bien entendu si ce théorème est utilisé pour la démonstration de cette hypothèse). Naturellement, en termes analytiques, elle donne toutes les décompositions possibles de la fonction $\sin x/x$ en produits de fonctions définies positives.

(1) W. Rudin, *J. Math. Mech.*, 7, 1958, p. 103-115.

(2) P. J. Cohen, *Duke math. J.*, 26, 1959, p. 199-205. Il faut noter que Rudin et Cohen ont étudié aussi les produits de composition dans des espaces vectoriels très généraux. Pour simplifier, nous ne considérons ici que le cas de la droite réelle.

(3) P. Lévy, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 489. *Voir* aussi P. Cohen, *loc. cit.* (2), p. 204-205.

(4) M. Krasner et Mlle Britt Ranulac, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 397-399.

(38, *avenue Théophile Gautier, Paris*, 16e.)

TOPOLOGIE. — *Sur les applications qui induisent des isomorphismes des groupes de Whitehead.* Note de M. **Dan Burghelea**, présentée par M. Jean Leray.

Etude des conséquences de l'hypothèse suivant laquelle une application $f : X \to Y$ induit des isomorphismes des groupes de Whitehead.

Soit X un CW-complexe; soient $\pi_n(X)$, $H_n(X)$ et $\Gamma_n(X)$ ses groupes d'homotopie, d'homologie et de Whitehead. On sait qu'on a la suite exacte

$$\ldots \to \Gamma_n(X) \xrightarrow{r_*} \pi_n(X) \xrightarrow{h_*} H_n(X) \xrightarrow{\Delta_*} \Gamma_{n-1}(X) \xrightarrow{r_*} \pi_{n-1}(X) \to \ldots$$

Le groupe $\Gamma_n(X)$ est défini comme l'image de $\pi_n(X_{n-1})$ dans $\pi_n(X_n)$, en notant X_k le squelette k-dimensionnel; ou alternativement comme le groupe $\pi_{n+1}(P(X), X)$ (1), où $P(X)$ désigne le produit symétrique infini de l'espace X.

Soit $K(G, n)$ l'espace d'Eilenberg-Mac Lane relatif au groupe abélien G et à l'entier $n \geq 1$. En vertu des travaux de Serre (2) et de Cartan (3), on a :

Proposition 1. — *Si* G *est un groupe abélien de type fini, et si* $H_q(K(G, i)) = 0$ *pour tout* $q > i$, *alors* $G = 0$ *si* $i \geq 2$, *et, si* $i = 1$, $G = 0$ *ou* Z.

Toutes les applications considérées dans ce qui suit sont supposées continues. Soit $f : X \to Y$; on dit que X domine Y au moyen de f s'il existe $g : Y \to X$ telle que $f \circ g$ soit homotope à l'identité; on dit que X est dominé par Y au moyen de f s'il existe $g : Y \to X$ telle que $g \circ f$ soit homotope à l'identité.

Lemme 1. — *Soit* $f : X \to Y$ *une application de* CW-*complexes, telle que* X *soit dominé par* Y *au moyen de* f, *et soit* $g : Y \to X$ *telle que* $f \circ g$ *soit homotope à l'identité. Si l'homomorphisme* $f_*^{\Gamma_1} : \Gamma_1(X) \to \Gamma_1(Y)$ *induit par* f *est un isomorphisme, alors* $f_*^{\pi_1} : \pi_1(X) \to \pi_1(Y)$ *est un monomorphisme, le noyau* $\operatorname{Ker} g_*^{\pi_1}$ *est dans le centre de* $\pi_1(Y)$, *et* $\pi_1(Y)$ *est produit des sous-groupes*

$$\operatorname{Im} f_*^{\pi_1} \approx \pi_1(X) \quad \text{et} \quad S_1(Y) = \operatorname{Ker} g_*^{\pi_1}.$$

Démonstration. — Considérons le diagramme commutatif, dont les lignes sont exactes :

$$\begin{array}{ccccccc}
\Gamma_1(X) & \xrightarrow{r_*^X} & \pi_1(X) & \xrightarrow{h_*^X} & H_1(X) & \longrightarrow & 0 \\
\downarrow f_*^{\Gamma_1} & & \downarrow f_*^{\pi_1} & & \downarrow f_*^{H_1} & & \\
\Gamma_1(Y) & \xrightarrow{r_*^Y} & \pi_1(Y) & \xrightarrow{h_*^Y} & H_1(Y) & \longrightarrow & 0 \\
\downarrow g_*^{\Gamma_1} & & \downarrow g_*^{\pi_1} & & \downarrow g_*^{H_1} & & \\
\Gamma_1(X) & \xrightarrow{r_*^X} & \pi_1(X) & \xrightarrow{h_*^X} & H_1(X) & \longrightarrow & 0
\end{array}$$

$g_*^{\Gamma_1} \circ f_*^{\Gamma_1}$, $g_*^{\pi_1} \circ f_*^{\pi_1}$ et $g_*^{H_1} \circ f_*^{H_1}$ sont les isomorphismes identiques.

Puisque $f_*^{\Gamma_1}$ est un isomorphisme par hypothèse, il s'ensuit que $g_*^{\Gamma_1}$ est un isomorphisme; de plus, $(\mathrm{Ker}\, g_*^{\pi_1}) \cap (\mathrm{Ker}\, h_*^{Y})$ est réduit à l'élément neutre. Si $y \in \mathrm{Ker}\, g_*^{\pi_1}$ et $y' \in \pi_1(Y)$, le commutateur $yy'y^{-1}y'^{-1}$ est dans $\mathrm{Ker}\, h_*^{Y}$ et dans $\mathrm{Ker}\, g_*^{\pi_1}$, donc est égal à l'élément neutre : $\mathrm{Ker}\, g_*^{\pi_1}$ est donc dans le centre de $\pi_1(Y)$. Tout $y \in \pi_1(Y)$ s'écrit d'une seule manière comme un produit uv, où $u \in \mathrm{Im} f_*^{\pi_1}$ et $v \in \mathrm{Ker}\, g_*^{\pi_1}$, à savoir

$$u = f_*^{\pi_1} \circ g_*^{\pi_1}(y), \qquad v = u^{-1} y,$$

ce qui achève la démonstration. Il est clair que le groupe abélien $H_1(Y)$ est somme directe de $\mathrm{Im} f_*^{H_1} \approx H_1(X)$ et de $T_1(Y) = \mathrm{Ker}\, g_*^{H_1}$, et que l'homomorphisme $h_*^{Y} : \pi_1(Y) \to H_1(Y)$ applique isomorphiquement le sous-groupe $S_1(Y)$ sur le sous-groupe $T_1(Y)$.

Un énoncé analogue à la proposition 1 a lieu dans le cas où X domine Y au moyen de f; il suffit d'échanger les rôles de f et g.

THÉORÈME 1. — *Soit $f : X \to Y$ une application de CW-complexes qui induit un isomorphisme pour tous les groupes de Whitehead. Si X est dominé par Y au moyen de f, et si les groupes d'homotopie de Y sont de type fini, alors f induit un isomorphisme des groupes d'homotopie $\pi_n(X) \approx \pi_n(Y)$ pour $n \geq 2$, et le conoyau de l'injection $f_*^{\pi_1} : \pi_1(X) \to \pi_1(Y)$ est* 0 *ou* Z.

Démonstration. — On considère le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccccccc}
\Gamma_n(X) & \xrightarrow{r_*^X} & \pi_n(X) & \xrightarrow{h_*^X} & H_n(X) & \xrightarrow{\Delta_*^X} & \Gamma_{n-1}(X) \\
\downarrow f_*^{\Gamma_n} & & \downarrow f_*^{\pi_n} & & \downarrow f_*^{H_n} & & \downarrow f_*^{\Gamma_{n-1}} \\
\Gamma_n(Y) & \xrightarrow{r_*^Y} & \pi_n(Y) & \xrightarrow{h_*^Y} & H_n(Y) & \xrightarrow{\Delta_*^Y} & \Gamma_{n-1}(Y) \\
\downarrow g_*^{\Gamma_n} & & \downarrow g_*^{\pi_n} & & \downarrow g_*^{H_n} & & \downarrow g_*^{\Gamma_{n-1}} \\
\Gamma_n(X) & \xrightarrow{r_*^X} & \pi_n(X) & \xrightarrow{h_*^X} & H_n(X) & \xrightarrow{\Delta_*^X} & \Gamma_{n-1}(X)
\end{array}$$

et, comme dans la démonstration du lemme 1, on montre que

$$\pi_n(Y) = \pi_n(X) \oplus S_n(Y), \qquad H_n(Y) = H_n(X) \oplus T_n(Y),$$

avec

$$S_n(Y) = \mathrm{Ker}\, g_*^{\pi_n}, \qquad T_n(Y) = \mathrm{Ker}\, g_*^{H_n};$$

et $h_*^Y : \pi_n(Y) \to H_n(Y)$ induit un isomorphisme de $S_n(Y)$ sur $T_n(Y)$.

Il existe une application

$$g_i : \ Y \to K(T_i(Y), i)$$

qui induit, en homologie, l'homomorphisme de projection $H_i(Y) \to T_i(Y)$; en effet, cela résulte de l'épimorphisme

$$H^i(Y; T_i(Y)) \to \mathrm{Hom}(H_i(Y), T_i(Y))$$

et du théorème d'Eilenberg-Mac Lane suivant lequel toute classe de cohomologie $H^i(Y; G)$ est induite par une application $Y \to K(G, i)$.

L'homomorphisme $g_*^{\pi_i}: \pi_i(Y) \to T_i(Y)$ induit par l'application g_i est alors composé de l'application de projection $\pi_i(Y) \to S_i(Y)$ et de l'isomorphisme $S_i(Y) \approx T_i(Y)$ induit par h_*^Y.

Soit alors $G : Y \to X \times \prod_i K(T_i(Y), i)$ l'application produit $g \times \prod_i g_i$. Il est clair que G induit un isomorphisme des groupes d'homotopie; donc, d'après un théorème classique, G induit un isomorphisme des groupes d'homologie. On a donc

$$H_q(X) \oplus T_q(Y) \approx H_q(Y) \approx H_q(X) \oplus \bigoplus_{i=1}^{q} H_q(K(T_i(Y), i)) \oplus \ldots,$$

d'après la formule de Künneth. En comparant ces deux isomorphismes, on conclut que $H_q(K(T_i(Y)), i) = 0$ pour $q > i$; en vertu de la proposition 1, il s'ensuit que $T_i(Y) = 0$ pour tout $i \geqq 2$, et que $T_1(Y) = 0$ ou Z; compte tenu du lemme 1, ceci démontre le théorème.

THÉORÈME 2. — *Si X est connexe, si ses groupes d'homotopie sont de type fini et si les homomorphismes de Hurewicz $\pi_i(X) \to H_i(X)$ sont des isomorphismes pour tout $i \geqq 1$, alors $\pi_i(X) = 0$ pour $i \geqq 2$, et $\pi_1(X)$ est nul ou isomorphe à Z.*

Démonstration. — Soit $\tilde{X}$ la réalisation géométrique du complexe singulier de X; on a évidemment $\Gamma_n(\tilde{X}) = 0$ pour tout n. Soit $x_0 \in \tilde{X}$, et soit $f : \{x_0\} \to \tilde{X}$ l'application d'inclusion; $\{x_0\}$ est dominé par $\tilde{X}$ au moyen de f, donc, d'après le théorème 1,

$$\pi_n(X) = \pi_n(\tilde{X}) = \pi_n(\{x_0\}) = 0 \qquad \text{pour} \quad n \geqq 2,$$

et $\pi_1(X) = \pi_1(\tilde{X})$ est nul ou isomorphe à Z.

Remarque. — Il n'est pas possible d'obtenir un théorème analogue au théorème de Hurewicz, et disant que si $\Gamma_n(X) = 0$ pour $n \leqq k$, on a $\pi_n(X) = 0$ pour $n \leqq k - 1$. Par exemple, si $X = K(Z_3, 4)$, on a $H_i(X) = 0$ pour $1 \leqq i \leqq 7$ et $i \neq 4$, d'où $\Gamma_i(X) = 0$ pour $i \leqq 6$; cependant, $\pi_4(X) \neq 0$. Plus généralement, si n est un entier, et p un entier premier tel que $p > n/2$, on a

$$H_q(K(Z_p, n)) = 0 \quad \text{pour} \quad n < q \leqq 2n \quad \text{si } n \text{ est impair},$$
$$H_q(K(Z_p, n)) = 0 \quad \text{pour} \quad n < q \leqq 2n - 1 \quad \text{si } n \text{ est pair}$$

et, par suite,

$$\Gamma_q(K(Z_p, n)) = 0 \quad \text{pour} \quad q \leqq 2n - 1 \quad \text{si } n \text{ est impair},$$
$$\Gamma_q(K(Z_p, n)) = 0 \quad \text{pour} \quad q \leqq 2n - 2 \quad \text{si } n \text{ est pair}.$$

En éliminant l'hypothèse selon laquelle les groupes d'homotopie de Y sont de type fini, on a les résultats suivants :

THÉORÈME 1'. — *Soit $f : X \to Y$ une application de CW-complexes qui induit un isomorphisme pour tous les groupes de Whitehead. Si le conoyau de l'injection $f_*^{\pi_1} : \pi_1(X) \to \pi_1(Y)$ est un groupe (abélien) de type fini,*

et si X *est dominé par* Y *au moyen de f, alors* Y *a le même type d'homotopie faible que* $X \times \prod_{n \geq 0} K(L_n, 2n+1)$, *où* L_n *est nul ou isomorphe à* Q *(groupe additif des rationnels) pour* $n \geq 1$, *et est nul ou isomorphe à* Z *pour* $n = 0$.

Théorème 2'. — *Soit* X *un* CW-*complexe connexe tel que les homomorphismes de Hurewicz soient des isomorphismes et que* $\pi_1(X)$ *soit de type fini; alors* X *a le type d'homotopie faible de* $\prod_{n \geq 0} K(L_n, 2n+1)$, *où* L_n *est nul ou isomorphe à* Q *pour* $n \geq 1$, *est nul ou isomorphe à* Z *pour* $n = 0$.

Les démonstrations des théorèmes 1' et 2' sont analogues à celles des théorèmes 1 et 2; on remplace la proposition 1 par la suivante :

Proposition 1'. — *Si* $H_q(K(G, n)) = 0$ *pour tout* $q > n$, *on a* $G = 0$ *si* n *est pair* ≥ 2, *et* $G = 0$ *ou* Q *si* n *est impair* ≥ 3.

Problème. — Soit $f : X \to Y$ une application qui induit un isomorphisme pour les groupes de Whitehead et pour les groupes fondamentaux; si les groupes d'homotopie de X et de Y sont de type fini, s'ensuit-il que f soit une équivalence d'homotopie faible ?

Il nous semble que la réponse est négative.

N. B. — La version initiale des résultats ci-dessus a été améliorée par des remarques de H. Cartan.

(1) D. Burghelea, *Whitehead groups with coefficients* (à paraître).
(2) H. Cartan, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 40, 1954, p. 704-707.
(3) J. P. Serre, *Comm. Math. Helv.*, 27, 1953, p. 198-232.

(*Institut de Mathématique,
Académie de la République Populaire Roumaine,*
47, *rue M. Eminescu, Bucarest* 3, *Roumanie.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur le problème de Cauchy pour les équations aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Giorgio Talenti**, présentée par M. Jean Leray.

Soit d'abord un cas très simple : le problème de Cauchy d'ordre n, à deux variables indépendantes x, t :

$$\frac{\partial^n u}{\partial t^n} = f\left(x, t, \frac{\partial^m u}{\partial x^m}\right) \qquad (n \geq m),$$

avec les conditions initiales :

$$\frac{\partial^i u}{\partial t^i}(x, 0) = 0 \qquad (i = 0, 1, \ldots, n-1; 0 \leq x \leq 1).$$

Si f est une fonction analytique, le théorème bien connu de Cauchy-Kovalevskaja assure l'existence et l'unicité d'une solution analytique du problème. D'après les travaux de Salehov et Fridlender ([1]), Friedman ([2]), inspirés par les résultats classiques de Holmgren sur l'équation de la chaleur, on sait que si $f(x, t, z)$ est une fonction de Gevrey de classe n/m par rapport à x et analytique par rapport aux autres variables, il existe une et une seule solution du problème, analytique en t, de classe de Gevrey n/m par rapport à x. D'autre part, Lednev ([3]) a démontré que si $f(x, t, z)$ est une fonction analytique en x, z et continûment différentiable par rapport à t, il existe au moins une solution du problème.

On peut démontrer, avec une méthode proposée par Pucci ([4]), un théorème d'existence supposant $f(x, t, z)$ continue en t, de classe de Gevrey n/m par rapport à x, analytique en z : alors la solution est de classe de Gevrey n/m par rapport à x et n fois continûment différentiable par rapport à t.

On a précisément le

Théorème. — *Hypothèses :*

1° *$f(x, t, z)$ est une fonction continue en t, indéfiniment différentiable par rapport à x et z, définie pour $0 \leq x \leq 1$, $-h < t < +h$, et pour chaque z dans un voisinage de l'origine;*

2° *il existe des constantes positives* L, *r telles que*

$$\left|\frac{\partial^{i+j} f}{\partial x^i \partial z^j}(x, t, z)\right| \leq L\, r^{i+j}\, \Gamma\left(\frac{n}{m} j + 1\right) i! \qquad (i, j = 0, 1, 2, \ldots).$$

Conclusion : le problème de Cauchy admet une solution n fois continûment différentiable, de classe de Gevrey n/m par rapport à x; cette solution est définie pour

$$0 \leq x \leq 1, \qquad |t| < \min(h, k),$$

où

$$k = h(16\, L\, r)^{-\frac{1}{n}}.$$

Pour démontrer ce théorème, on réduit le problème de Cauchy à une équation intégrodifférentielle de la forme $v = Tv$, et l'on remarque que l'opérateur (non linéaire) T est une contraction dans un sous ensemble fermé d'un espace de Banach.

Un théorème analogue est valable pour l'équation

$$\frac{\partial^n u}{\partial t^n}(x_1, \ldots, x_N, t) = F\left(x_1, \ldots, x_N, t; \ldots, \frac{\partial^{i_1+\ldots+i_N+i} u}{\partial x_1^{i_1} \ldots \partial x_N^{i_N} \partial t^i}(x_1, \ldots, x_N, t)\right),$$
$$(i_1 s_1 + \ldots + i_N s_N + i \leq n;\ i \leq n-1;\ s_1 \geq 1, \ldots, s_N \geq 1),$$

où F est une fonction continue par rapport à t, de classe de Gevrey s_i par rapport à $x_i (i = 1, \ldots, N)$, analytique par rapport aux autres variables.

Note. — Après la fin de la rédaction de cette note nous avons eu connaissance de l'étude des équations hyperboliques non strictes que J. Leray, Y. Ohya et L. Waelbroeck ont esquissée en 1964 à Liège (Colloque C. N. R. S.) et à Varenna (Italie, C. I. M. E.). Telle étude permet d'obtenir des résultats analogues aux précédents, car $(\partial/\partial t)^n$ est la $n^{\text{ième}}$ puissance de l'opérateur strictement hyperbolique $\partial/\partial t$. Mais ces auteurs n'ont pas énoncé explicitement nos résultats; d'autre part ils étudient le problème dans toute la bande $0 \leq t < h, -\infty \leq x \leq +\infty$, ce qui est plus restrictif quand les fonctions sont analytiques en $x (m = n)$. Leur démonstration a beaucoup de points communs avec la nôtre.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

(1) G. S. SALEHOV et V. R. FRIDLENDER, *Sur le problème inverse du problème de Cauchy-Kovalevskaja* (*Uspehi Mat. Nauk*, 7, 1952) (en russe).

(2) A. FRIEDMAN, *A new proof and generalisations of the Cauchy-Kovalevskaja theorem* (*Trans. Amer. Math. Soc.*, 98, 1961).

(3) N. A. LEDNEV, *Nouvelle méthode pour résoudre les équations aux dérivées partielles* (*Mat. Sb.*, 22, 1948) (en russe).

(4) C. PUCCI, *Nuove ricerche sul problema di Cauchy* (*Mem. Acc. Sci. Torino*, 1955).

(*Istituto Matematico della Università, via L. B. Alberti 4, Genova.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Index des variétés de dimension 4.*

Note de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On étend aux métriques riemanniennes de signature quelconque une expression classique de l'index en fonction du tenseur de courbure. Applications aux variétés kählériennes d'Einstein et à la relativité.

Notations et définitions. — V désigne définitivement une variété différentiable, compacte, à quatre dimensions. Soit $H^2(V; R)$ le second groupe de cohomologie réelle de V. Le produit cohomologique sur $H^2(V; R)$ définit une forme quadratique à $p(V)$ carrés positifs, $n(V)$ carrés négatifs. On appelle index sg(V) de V :

$$\mathrm{sg}(V) = p(V) - n(V).$$

Si $b_i(V)$ est le $i^{\text{ième}}$ nombre de Betti de V, évidemment

$$b_2(V) = p(V) + n(V).$$

Théorème 1. — *Soit V une variété compacte, orientable, de dimension 4, munie d'une métrique riemannienne $g_{\alpha\beta}$ à p carrés positifs, (4-p) carrés négatifs. Si $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est l'élément de volume de V, $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ son tenseur de courbure pour la métrique $g_{\alpha\beta}$, l'index de V est donné par*

$$\mathrm{sg}(V) = \frac{(-1)^p}{96\pi^2}\int_V \Delta.\eta, \tag{1}$$

où

$$\Delta = R_{\alpha\beta\gamma\delta}\, R^{\alpha\beta}{}_{\lambda\mu}\, \eta^{\gamma\delta\lambda\mu}. \tag{2}$$

Preuve. — Soit $P^1(V)$ le nombre de Pontrjagin de V. Si $g_{\alpha\beta}$ est elliptique, on sait que ([1])

$$P^1(V) = \frac{1}{8\pi^2}\int_V \Delta.\eta,$$

où

$$\Delta = g^{\alpha\beta} g^{\gamma\delta}\, \Omega_{\alpha\gamma}\, \Omega_{\beta\delta}.$$

Mais les 2-formes locales de courbure Ω ont pour expression

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} R_{\alpha\beta\lambda\mu}\, dx^\lambda \wedge dx^\mu,$$

on en déduit donc

$$\Delta = \frac{1}{4} R_{\alpha\beta\gamma\delta}\, R^{\alpha\beta}{}_{\lambda\mu}\, \eta^{\gamma\delta\lambda\mu}.$$

D'autre part, d'après Thom ([2]), $P^1(V) = 3\,\mathrm{sg}(V)$. Le théorème est donc vrai en signature elliptique. Reprenons les notations d'une Note antérieure ([3]). Supposons que V admette une métrique riemannienne $\overset{\circ}{g}_{\alpha\beta}$

à p carrés positifs, $4 - p$ carrés négatifs. Cette métrique peut être obtenue de la façon suivante [1] : V admet un champ différentiable de p — plans. Une métrique elliptique $g_{\alpha\beta}$ induit sur ces p-plans une métrique $a_{\alpha\beta}$, et sur les $(4 - p)$-plans orthogonaux une métrique $b_{\alpha\beta}$; on a

$$g_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta} + b_{\alpha\beta}.$$

Pour t réel, considérons le tenseur

$$l_{\alpha\beta}(t) = g_{\alpha\beta} + t b_{\alpha\beta}; \tag{3}$$

l définit sur V une métrique riemannienne régulière pour $t \neq -1$, elliptique si $t > -1$, à p carrés positifs si $t < -1$. On peut prendre $\overset{*}{g}_{\alpha\beta} = l_{\alpha\beta}(-2)$. Le tenseur inverse de (3) est donné par

$$l^{\alpha\beta}(t) = g^{\alpha\beta} - \frac{t}{1+t} b^{\alpha\beta}. \tag{4}$$

Si l'on pose

$$C_\alpha{}^\gamma{}_\beta(t) = \frac{1}{2} l^{\gamma\sigma}(t) [\nabla_\alpha l_{\sigma\beta}(t) + \nabla_\beta l_{\sigma\alpha}(t) - \nabla_\sigma l_{\alpha\beta}(t)], \tag{5}$$

où ∇ est l'opérateur de dérivation covariante de $g_{\alpha\beta}$, on a [3]

$$\begin{aligned} R_{\lambda\alpha}{}^\mu{}_\beta(t) = R_{\lambda\alpha}{}^\mu{}_\beta(0) &+ \nabla_\lambda C_\alpha{}^\mu{}_\beta(t) - \nabla_\alpha C_\lambda{}^\mu{}_\beta(t) \\ &+ C_\lambda{}^\mu{}_\rho(t) C_\alpha{}^\rho{}_\beta(t) - C_\alpha{}^\mu{}_\rho(t) C_\lambda{}^\rho{}_\beta(t). \end{aligned} \tag{6}$$

Enfin, l'élément de volume de $l_{\alpha\beta}(t)$ est :

$$\eta(t) = |1 + t|^{2 - \frac{p}{2}} \eta(0). \tag{7}$$

Si $\Delta(t)$ est l'expression (2) associée à $l_{\alpha\beta}(t)$, il résulte de (3), ..., (7), qu'au point x de V :

$$\Delta(t)\eta(t) = \frac{P(t)}{|1+t|^p},$$

où $P(t)$ est un polynome. Par suite,

$$f(t) \equiv \frac{(-1)^p}{96\pi^2} \int_V \Delta(t)\eta(t) = \frac{Q(t)}{|1+t|^p},$$

où $Q(t)$ est un polynome.

Pour $t > -1$, $l_{\alpha\beta}(t)$ est elliptique, donc

$$\frac{1}{96\pi^2} \int_V \Delta(t)\eta(t) = \mathrm{sg}(V)$$

et ainsi

$$f(t) = (-1)^p \mathrm{sg}(V).$$

Par suite,

$$Q(t) \equiv (-1)^p \mathrm{sg}(V)(1+t)^p,$$

et, pour tout t,

$$f(t) \equiv (-1)^p \mathrm{sg}(V) \frac{(1+t)^p}{|1+t|^p}.$$

Pour $t = -2$, c'est-à-dire pour $\overset{*}{g}_{\alpha\beta}$, on a donc

$$f(-2) = \text{sg}(V);$$

ce qui démontre le théorème.

THÉORÈME 2. — *Sous l'une des hypothèses suivantes*, $\text{sg}(V) = 0$:

a. $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = K(A_{\alpha\gamma}A_{\beta\delta} - A_{\alpha\delta}A_{\beta\gamma})$. *C'est, en particulier, le cas si* V *est à courbure constante* ($A_{\alpha\gamma} = g_{\alpha\gamma}$), *ou plongé isométriquement dans* E^5 ($K = 1$, $A_{\alpha\gamma} =$ *seconde forme quadratique de* V);

b. V *est un espace-temps statique;*

c. V *est un espace-temps correspondant à un cas* III *de Petrov.*

Preuve. — Cas *a* : C'est un résultat de Chern [5]. Cela résulte de (1) et de $\Delta = 4\,K^2(A_{\alpha\gamma}A^{\alpha}{}_{\lambda})(A_{\beta\delta}A^{\beta}{}_{\mu})\eta^{\gamma\delta\lambda\mu} = 0$.

Cas *b* : Prenons un repère orthonormé en $x \in V$, avec $\vec{e}_4$ colinéaire au vecteur de Killing. Alors [6] $R_{ijk4} = 0$ pour $i, j, k = 1, 2, 3$; mais

$$\Delta = 8[R_{\alpha\beta 12}R^{\alpha\beta}{}_{34} + R_{\alpha\beta 13}R^{\alpha\beta}{}_{42} + R_{\alpha\beta 14}R^{\alpha\beta}{}_{23}],$$

donc $\Delta = 0$ et le théorème résulte de la formule (1).

Cas *c* : Posons avec Bel [7]

$$\overset{*}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu} = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\gamma\delta}{}_{\lambda\mu}.$$

La formule (1) s'écrit :

$$\text{sg}(V) = -\frac{1}{96\pi^2}\int_V \overset{*}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}R^{\alpha\beta\lambda\mu}\eta.$$

Le théorème résulte de ce que $\overset{*}{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}R^{\alpha\beta\lambda\mu} = 0$ [7].

THÉORÈME 3. — *Si* V *est munie d'une métrique elliptique, kählérienne, à tenseur de Ricci* $R_{\alpha\beta}$ *nul, alors*

$$\chi(V) + 6\,\text{sg}(V) = 0,$$

et si V *n'est pas localement euclidienne* $\chi(V) = 0 \pmod{12}$.

Preuve. — D'après M. Berger [8], il existe en chaque point x de V un repère orthonormé tel que tous les $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ soient nuls à l'exception des suivants :

$$R_{1212} = R_{3434} = a, \qquad R_{1313} = R_{1242} = R_{1324} = b,$$
$$R_{1414} = R_{2323} = R_{1432} = c, \qquad R_{1234} = R_{1313} + R_{1414}.$$

Dans un tel repère on a donc :

$$\Delta = 16[R_{1212}R_{1234} + R_{1313}R_{1342} + R_{1414}R_{1423} + R_{2323}R_{2314} + R_{2424}R_{2431} + R_{3434}R_{3412}]$$
$$= 32(ab + ac - b^2 - c^2).$$

Puisque $R_{\alpha\beta} = 0$, $a + b + c = 0$ et

$$\Delta = -32(a^2 + b^2 + c^2).$$

Dans le même repère, on a

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\alpha\beta\gamma\delta} = 8[a^2 + (b + c)^2 + 2b^2 + 2c^2] = 16(a^2 + b^2 + c^2).$$

Avec la formule (1) et la formule ([9])

$$\int_V R_{\alpha\beta\gamma\delta} R^{\alpha\beta\gamma\delta} \eta = 4 \int_V N\left(R_{\alpha\beta} - \frac{1}{4} R g_{\alpha\beta}\right) \eta + 8\pi^2 \chi(V),$$

on en déduit

(8) $$\chi(V) + 6\,\mathrm{sg}(V) = 0.$$

Si V n'est pas localement euclidienne, d'après Lichnerowicz ([10]) $b_1(V) = 0$. Par suite, le théorème de dualité d'Alexander entraîne

$$\chi(V) = 2 + b_2(V), \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \chi(V) = 2 + p(V) + n(V).$$

Or

$$\mathrm{sg}(V) = p(V) - n(V),$$

(8) s'écrit donc

$$7p(V) - 5n(V) + 2 = 0.$$

La solution générale est

$$p(V) = 4 + 5A, \qquad n(V) = 6 + 7A,$$

où A est un entier positif ou nul. On en déduit

$$\chi(V) = 12(1 + A) \geqq 12.$$

(1) Par exemple : S. S. CHERN, *J. Soc. Ind. App. Math.*, 10, n° 4, 1962, p. 751-755.
(2) R. THOM, *Colloque de Géométrie différentielle du C. N. R. S.*, 1953, p. 148.
(3) A. AVEZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2049.
(4) N. STEENROD, *The topology of fibre bundles*, Princeton University Press, p. 206.
(5) S. S. CHERN, *Abh. Math. Seminar*, Hamburg, 1956, p. 117-126.
(6) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris.
(7) L. BEL, *Thèse*, C. D. U.
(8) M. BERGER, *The tensor* (nouv. série), 13, 1963, p. 71-74.
(9) A. AVEZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5488.
(10) A. LICHNEROWICZ, *Proc. of the Int. Congress Harvard*, 2, 1950, p. 219.

(3, *rue Victor-Basch, Montrouge, Seine.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Convergence d'une chaîne à liaisons complètes et application à un modèle d'apprentissage.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Bert**, transmise par M. Paul Lévy.

Généralisation d'un théorème de convergence dans une chaîne à liaisons complètes et de certaines propriétés de convergence d'un modèle linéaire d'apprentissage, au cas où les processus envisagés prennent leurs valeurs dans des *espaces mesurables quelconques*. Les résultats concernant le cas fini, établis par W. Doeblin et R. Fortet (1) et J. Lamperti et P. Suppes (2), ont fourni la base de cette généralisation.

Théorème de convergence. — On désigne par Z l'ensemble des entiers naturels, et par $(A, \mathfrak{A})$ un espace mesurable. On considère un processus $X = (\Omega, F, P, (X)_{n \in Z})$ défini sur Z et à valeurs dans $(A, \mathfrak{A})$. Pour chaque $n \in Z$, on désigne par F_n la sous-tribu de F engendrée par les variables aléatoires X_k, où $k \leq n$.

Définition. — Soient $H_0 \in \mathfrak{A}$, m entier ≥ 1, n et $l \in Z$.

On dira que deux points ω et ω', appartenant à Ω, satisfont aux conditions $(C^m_{n,n+l})$ relativement à H_0, si :

$\exists$ un ensemble de m indices, soit $M = \{i_1, i_2, \ldots, i_m\} \subset N$, tel que :

$$i_1 > i_2 > \ldots > i_m \geq 0,$$
$$(X_{n-i}(\omega), X_{n+l-i}(\omega')) \in H_0 \times H_0 \qquad \forall i \in M$$
$$X_{n-i}(\omega) = X_{n+l-i}(\omega') \qquad \forall i \in N - M \quad \text{et} \quad 0 \leq i < i_1.$$

On suppose que le processus X est régulier, et satisfait aux conditions suivantes : $\exists H_0 \in \mathfrak{A}$:

1° Si l'on pose, $\forall m$ entier ≥ 1,

$$\varepsilon_m = \operatorname{Sup\,ess} \left| P\{X_{n+1} \in H \mid F_n\}(\omega) - P\{X_{n+l+1} \in H \mid F_{n+l}\}(\omega') \right|$$
$$\forall H \in \mathfrak{A}$$
$$\forall n \text{ et } l \in Z$$
$$\forall \omega \text{ et } \omega' \text{ satisfaisant aux conditions } (C^m_{n,n+l}) \text{ relativement à } H_0,$$

alors, $\sum_1^{\infty} \varepsilon_m < \infty$.

2° $\exists \delta$ réel $\in]0, 1[$:

$$\forall k \in Z, \qquad P\{X_k \in H_0 \mid F_{k-1}\} \geq \delta \quad \text{p. s.}$$

On a alors le

Théorème. — *Il existe une probabilité* Π *sur* $(A, \mathfrak{A})$, *telle que :*

$$\forall H \in \mathfrak{A} \quad \textit{et} \quad \forall k \in Z, \qquad \lim_{n \to \infty} P\{X_{k+n} \in H \mid F_k\} = \Pi(H) \text{ p. s.}$$

et par suite

$$\lim_{n \to \infty} P\{X_n \in H\} = \Pi(H).$$

Remarque. — Le théorème est encore valable si le processus X est défini sur l'ensemble N des entiers naturels positifs ou nuls.

DÉFINITION. — Soient $(A, \mathfrak{A})$ et $(E, \mathfrak{E})$ deux espaces mesurables. Considérons les données suivantes :

$$(\Delta)\begin{cases} \theta\in[0,1], \\ G(.\,,.)\text{ probabilité de transition } E \prec A, \\ \nu \text{ probabilité sur } (A, \mathfrak{A}) \end{cases} \text{ données paramétriques,}$$

$$\beta = (\beta_n)_{n\in N},\text{ où } \forall\, n\in N,\ \beta_n(.\,,.)\text{ est une probabilité de transition } A^n\times E^{n-1}\prec E. \quad \text{règle d'expérimentation.}$$

Un processus $(\Omega, F, P, (a_n, e_n)_{n\in N})$, défini sur l'ensemble N des entiers positifs ou nuls, et à valeurs dans $(A\times E, \mathfrak{A}\otimes\mathfrak{E})$, est un *modèle linéaire d'apprentissage associé aux données* (Δ), s'il satisfait aux axiomes suivants (B_n désignant la sous-tribu de F engendrée par $a_0, e_0, \ldots, a_n, e_n$) :

1. *Axiome de réponse :*

$$P\{a_{n+1}\in H \mid B_n\} = (1-\theta)\,P\{a_n\in H\mid B_{n-1}\} + \theta\, G(e_n, H) \quad \text{p. s.}$$
$$P\{a_0\in H\} = \nu(H)$$
$$\forall n\in N \quad \text{et} \quad \forall H\in\mathfrak{A}.$$

2. *Axiome d'expérimentation :*

$$P\{e_n\in K\mid a_n, B_{n-1}\} = \beta_n(a_0, e_0, \ldots, a_{n-1}, e_{n-1}, a_n; K) \quad \text{p. s.}$$
$$\forall n\in N \quad \text{et} \quad \forall K\in\mathfrak{E}.$$

PROPRIÉTÉS DE CONVERGENCE D'UN MODÈLE LINÉAIRE D'APPRENTISSAGE. — Après avoir montré qu'il existe un modèle linéaire d'apprentissage canonique et un seul associé aux données (Δ), et que ce modèle est un processus régulier, on se propose d'établir des théorèmes de convergence d'un modèle linéaire d'apprentissage, associé aux données $(\Delta) = (\theta, G, \nu \text{ et } \beta)$, en imposant à ces données, et en particulier à la règle d'expérimentation β, des hypothèses aussi faibles que possible.

Un cas particulièrement simple est celui où la règle d'expérimentation $\beta = (\beta_n)_{n\in N}$ est définie par la donnée d'une probabilité ρ sur $(E, \mathfrak{E})$, telle que :

$$\beta_n(a_0, e_0, \ldots, e_{n-1}, a_n; K) = \rho(K) \qquad \forall n\in N \quad \text{et} \quad \forall K\in\mathfrak{E}.$$

Le théorème de convergence est démontré directement, et peut être interprété dans ce cas comme une loi de l'ajustement.

Le théorème suivant établit la convergence du modèle dans *un cas plus général*, correspondant à des hypothèses plus faibles sur la règle d'expérimentation β, qui sont essentiellement une hypothèse de positivité, et une hypothèse de dépendance du passé de longueur m (m étant un entier positif fixé).

THÉORÈME. — *Hypothèses :* 1. *La probabilité de transition* $G(.\,,.)$ *est définie à partir d'une partition dénombrable* $\sum_i D_i$ *de* $(E, \mathfrak{E})$, *et d'une*

famille de probabilités $(G_{D_i})_i$ *sur* $(A, \mathfrak{A})$, *par la formule*

$$G(e_n, .) = \sum_i 1_{D_i}(e_n)\, G_{D_i}(.).$$

2. *La règle d'expérimentation* $\beta = (\beta_n)_{n \in N}$ *est définie par la donnée de* $m+1$ *probabilités de transition* $\beta_h (0 \leqq h \leqq m)$, $(A \times E)^h \times A \prec E$, ($m$ *étant un entier positif*), *et par la règle suivante :*

$$\forall n > m\,;\quad \beta_n(a_0, e_0, \ldots, a_{n-m}, e_{n-m}, \ldots, a_n\,;\, .) = \beta_m(a_{n-m}, e_{n-m}, \ldots, a_n\,;\, .).$$

3. *Il existe* $D \in \mathfrak{E}$, *élément de la partition* $\sum_i D_i$, *et* $0 < \eta < 1$:

$$\forall h \leqq m,\ \forall u \in (A \times E)^h \times A :\quad \beta_h(u, D) \geqq \eta.$$

Soit alors $C \in \mathfrak{A}$: $G_D(C) = \alpha > 0$, *et soit* $\sum_j C_j$ *une partition dénombrable de* $(A, \mathfrak{A})$, *dont* C *est élément.*

4. *La probabilité de transition* $\beta_m(\,.\,,\,.\,)$ *est définie à partir de la partition* $\sum_k A_k$ *de* $(A \times E)^m \times A$, *induite par les partitions* $\sum_i D_i$ *et* $\sum_j C_j$ *de* E *et de* A *respectivement, et d'une famille de probabilités* $Q_{A_k}(.)$ *sur* $(E, \mathfrak{E})$, *par la formule*

$$\beta_m(a_{n-m}, e_{n-m}, \ldots, a_n\,;\, .) = \sum_k 1_{A_k}(a_{n-m}, e_{n-m}, \ldots, a_n)\, Q_{A_k}(.).$$

Les probabilités de transition $\beta_h(\,.\,,\,.\,)$, $0 \leqq h \leqq m$, *sont définies suivant un schéma analogue.*

Conclusions : Il existe une probabilité γ *sur* $(A, \mathfrak{A})$, *telle que :*

$$\forall k \in N :\ \lim_{n\,\infty} P\{a_{k+n} \in H \mid B_k\} = \gamma(H)\ \text{ p.s.} \quad \text{et} \quad \lim_{n\,\infty} P\{a_n \in H\} = \gamma(H)$$
$$\forall H \in \mathfrak{A}.$$

La convergence du modèle est établie en appliquant le théorème de convergence au processus $X = (\Omega, F, P, (X)_{n \in N})$, à valeurs dans $(E \times A, \mathfrak{E} \otimes \mathfrak{A})$, pour lequel $X_n = (e_n, a_{n+1})$ $\forall n \in N$; on montre que ce processus satisfait aux conditions requises pour l'application du théorème de convergence, si l'on choisit $H_0 = D \times C \in \mathfrak{E} \otimes \mathfrak{A}$.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) W. DOEBLIN et R. FORTET, *Bull. Soc. Math. France*, 65, 1937, p. 132-148.

(2) J. LAMPERTI et P. SUPPES, *Pacific J. Math.*, 9, n° 3, 1959, p. 739-754.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une propriété limite pour les chaînes à liaisons complètes.* Note (*) de M. **Radu Theodorescu**, transmise par M. Paul Lévy.

Condition nécessaire et suffisante pour l'ergodicité des chaînes homogènes à liaisons complètes à un ensemble quelconque d'états faisant intervenir une grandeur étroitement liée au coefficient d'ergodicité.

1. Soit $(\Omega, \mathcal{K}, P)$ un champ de probabilité; $(X, \mathcal{F})$ un espace mesurable;

$$X^{(n)} = \prod_{j=1}^{n} X_j, \quad X_j = X, \quad 1 \leqq j \leqq n, \qquad n \in N^* = \{1, 2, \ldots\};$$

$x^{(n)}$ les éléments de $X^{(n)}$; $\mathcal{F}^{(n)}$ la σ-algèbre produit correspondant à $X^{(n)}$; $ba(X, \mathcal{F}^{(n)})$ l'espace de Banach des fonctions d'ensemble additives à variation bornée définies sur $\mathcal{F}^{(n)}$ avec la norme donnée par la variation totale; $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}(X, \mathcal{F})$ l'ensemble des probabilités p définies sur la σ-algèbre $\mathcal{F}$, $\mathfrak{M} \subset ba(X, \mathcal{F})$; $\mathcal{M}$ une σ-algèbre de $\mathfrak{M}$ telle que pour tout $A \in \mathcal{F}$ l'application $p \to p(A)$ soit $\mathcal{M}$-mesurable; $(T_x^{(n)})_{x \in X}$ une famille d'applications de $\mathfrak{M}$ en soi-même pour tout $n \in N^*$;

$$T_{x^{(n)}}^{(n)} = T_{x_1 \ldots x_n}^{(n)} = T_{x_n}^{(n)} \circ \ldots \circ T_{x_1}^{(1)}, \qquad x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n), \qquad n \in N^*.$$

Définition 1 ([1]). — La suite de variables aléatoires $(\xi_n)_{n \in N^*}$ définies sur Ω et à valeurs dans X forme une *chaîne à liaisons complètes* si la probabilité conditionnelle

$$p_{x_1 \ldots x_n}(A) = P(\xi_{n+1}(\omega) \mid \xi_j, 1 \leqq j \leqq n)_{\substack{\xi_j(\omega) = x_j, \\ 1 < j \leqq n}} \qquad A \in \mathcal{F},$$

est de la forme

$$p_{x_1 \ldots x_n} = T_{x_n}^{(n)} p_{x_1 \ldots x_{n-1}} \qquad (n \geqq 2),$$
$$p_{x_1} = T_{x_1}^{(1)} p,$$

pour tout $x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n) \in X^{(n)}$ et $n \in N^*$, où

$$p(A) = P(\xi_1(\omega) \in A) \qquad (A \in \mathcal{F})$$

est la répartition initiale.

De la définition 1 résulte que

$$p_{x_1 \ldots x_n} = T_{x_1 \ldots x_n}^{(n)} p$$

pour tout $x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n) \in X^{(n)}$ et $n \in N^*$.

Cette définition généralise celle donnée initialement dans ([2]) [*voir* aussi la monographie ([1])].

Définition 2. — La suite de variables aléatoires $(\xi_n)_{n \in N^*}$ forme une *chaîne homogène à liaisons complètes* si les applications de passage $(T_x^{(n)})_{x \in X}$ ne dépendent pas de $n \in N^*$.

Dans ce cas, posons $T_x^{(n)} = T_x$ pour tout $x \in X$ et $n \in N^*$. Il résulte alors de la définition 2 que

$$p_{x_1, \ldots, x_n} = T_{x_1 \ldots x_n} p$$

pour tout $x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n) \in X^{(n)}$ et $n \in N^*$.

Dans ce qui suit nous allons supposer que les chaînes considérées sont homogènes et que les applications de passage $(T_x)_{x \in X}$ ont la propriété

$$\{ (p, x^{(n)}) ; T_{x^{(n)}} p \in M \} \in \mathfrak{M} \times \mathcal{F}^{(n)}$$

pour tout $M \in \mathfrak{M}$ et $n \in N^*$.

2. Pour chaque $l \in N^*$, soit $p_{1,l}$ la fonction définie sur $\mathfrak{M} \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$p_{1,l}(p;\, A) = p(A) \qquad \text{si } l = 1,$$

$$p_{1,l}(p;\, A^{(l)}) = \int_X p(dx_1) \int_X T_{x_1} p(dx_2) \int_X \cdots \int_X T_{x_1 \ldots x_{l-1}} p(dx_l)\, \chi_{A^{(l)}}(x_1, \ldots, x_n) \qquad \text{si } l > 1,$$

où $\chi_{A^{(l)}}$ est l'indicateur de l'ensemble $A^{(l)}$.

Pour chaque $l \in N^*$, soit maintenant $p_{1,l}^{(n)}$ la fonction définie sur $\mathfrak{M} \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$p_{1,l}^{(n)}(p;\, A^{(l)}) = p_{1,l}(p;\, A^{(l)}) \qquad \text{si } n = 1,$$

$$p_{1,l}^{(n)}(p;\, A^{(l)}) = \int_X p(dx)\, p_{1,l}^{(n-1)}(T_x p;\, A^{(l)}) \qquad \text{si } n > 1.$$

Évidemment, on a aussi

$$(1) \qquad p_{1,l}^{(m+n)}(p;\, A^{(l)}) = \int_{X^{(m)}} p_{1,m}(p;\, dx^{(m)})\, p_{1,l}^{(n)}(T_{x^{(m)}} p;\, A^{(l)})$$

pour tout $m, n \in N^*$, $p \in \mathfrak{M}$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$.

Définition 3. — Une chaîne homogène à liaisons complètes est *ergodique* si pour chaque $l \in N^*$ la suite des probabilités $(p_{1,l}^{(n)}(p;\,.))_{n \in N^*}$ converge vers une probabilité limite $p_{1,l}^{(\infty)}(.)$ qui ne dépend pas de $p \in \mathfrak{M}$ par rapport à la topologie induite par la norme de $ba(X, \mathcal{F}^{(l)})$.

On voit immédiatement que, si une chaîne homogène à liaisons complètes est ergodique, elle vérifie une condition de type (D) [*voir* ([3]), chap. V, § 5].

3. Pour chaque $l \in N^*$, posons

$$\alpha_{1,l}(n) = \frac{1}{2} \sup_{p', p'' \in \mathfrak{M}} \| p_{1,l}^{(n)}(p';\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p'';\,.) \| \quad ([7]);$$

on a

$$0 \leq \alpha_{1,l}(n) \leq 1.$$

Cette grandeur est étroitement liée avec le coefficient d'ergodicité, utilisé dans ([2]) et ([6]) pour l'étude des chaînes de Markov.

Définition 4. — Une chaîne homogène à liaisons complètes vérifie la *condition* (U) si pour chaque $l \in N^*$

$$\lim_{n \to \infty} \alpha_{1,l}(n) = 0.$$

THÉORÈME. — *Pour qu'une chaîne homogène à liaisons complètes soit ergodique il faut et il suffit qu'elle vérifie la condition* (U).

Démonstration. — *a.* Supposons que la propriété (U) a lieu. Considérons l'expression $p_{1,l}^{(m+n)}(p; A^{(l)}) - p_{1,l}^{(n)}(p; A^{(l)})$ et soient $A_+^{(l)}$ et $A_-^{(l)}$ les ensembles de la décomposition de Hahn qui correspondent à cette expression. Alors nous pouvons écrire en vertu de la relation fonctionnelle (1)

$$\begin{aligned}
&\|p_{1,l}^{(m+n)}(p;\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p;\,.)\| \\
&= \{p_{1,l}^{(m+n)}(p; A_+^{(l)}) - p_{1,l}^{(n)}(p; A_+^{(l)})\} - \{p_{1,l}^{(m+n)}(p; A_-^{(l)}) - p_{1,l}^{(n)}(p; A_-^{(l)})\} \\
&= \int_{X^{(m)}} p_{1,m}(p; dx^{(m)})[p_{1,l}^{(n)}(T_{x^{(m)}}p; A_+^{(l)}) - p_{1,l}^{(n)}(p; A_+^{(l)})] \\
&\quad - \int_{X^{(m)}} p_{1,m}(p; dx^{(m)})[p_{1,l}^{(n)}(T_{x^{(m)}}p; A_-^{(l)}) - p_{1,l}^{(n)}(p; A_-^{(l)})] \\
&\leqq \int_{X^{(m)}} p_{1,m}(p; dx^{(m)})\, \|p_{1,l}^{(n)}(T_{x^{(m)}}p;\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p;\,.)\| \\
&\leqq \|p_{1,l}^{(n)}(T_{x^{(m)}}p;\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p;\,.)\| \leqq 2\alpha_{1,l}(n) \to 0.
\end{aligned}$$

Il en résulte que pour tout $\varepsilon > 0$ il existe un entier naturel n_ε tel que

$$\|p_{1,l}^{(n)}(p;\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p;\,.)\| < \varepsilon \qquad (m, n \geqq n_\varepsilon);$$

en vertu des propriétés de l'espace $ba(X, \mathcal{F}^{(l)})$, nous déduisons qu'il existe une limite $p_{1,l}^{(\infty)}(p;\,.)$ de la suite $(p_{1,l}^{(n)}(p;\,.))_{n\in N^*}$ qui, de plus, est une probabilité sur $\mathcal{F}^{(l)}$. On peut vérifier d'ailleurs aisément que cette probabilité ne dépend pas de $p \in \mathfrak{M}$. Enfin nous allons montrer que cette convergence est uniforme par rapport à $p \in \mathfrak{M}$; en effet, nous avons

$$\begin{aligned}
\|p_{1,l}^{(n)}(p';\,.) - p_{1,l}^{(\infty)}(.)\| &\leqq \|p_{1,l}^{(n)}(p';\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p;\,.)\| + \|p_{1,l}^{(n)}(p;\,.) - p_{1,l}^{(\infty)}(.)\| \\
&\leqq 2\alpha_{1,l}(n) + \|p_{1,l}^{(n)}(p;\,.) - p_{1,l}^{(\infty)}(.)\| \to 0
\end{aligned}$$

pour tout $p, p' \in \mathfrak{M}$.

b. Supposons maintenant que la chaîne considérée soit ergodique. Alors on a, évidemment,

$$\begin{aligned}
\alpha_{1,l}(n) &= \frac{1}{2} \sup_{p',p''\in\mathfrak{M}} \|p_{1,l}^{(n)}(p';\,.) - p_{1,l}^{(n)}(p'';\,.)\| \\
&\leqq \frac{1}{2} \sup_{p',p''\in\mathfrak{M}} \{\|p_{1,l}^{(n)}(p';\,.) - p_{1,l}^{(\infty)}(.)\| + \|p_{1,l}^{(\infty)}(.) - p_{1,l}^{(n)}(p'';\,.)\|\} < \varepsilon \qquad (n \geqq n_\varepsilon).
\end{aligned}$$

(*) Séance du 14 septembre 1964.

(1) G. CIUCU et R. THEODORESCU, *Processus à liaisons complètes*, Bucarest, 1960 (en roumain).

(2) R. L. DOBROUCHINE, *Le théorème limite central pour les chaînes de Markov non homogènes*, I-II (en russe) (*Teoriia veroiatnostei i ee primeneniia*, 1, 1956, p. 72-89 et 365-425).

(3) J. L. DOOB, *Stochastic processes*, New York, 1953.

(4) M. IOSIFESCU et R. THEODORESCU, *Sur les propriétés des chaînes à liaisons complètes* (en russe) (*Ukrainski matematiceski journal*, 16, 1964, p. 93-99).

(5) O. ONICESCU et G. MIHOC, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 511.

(6) T. UENO, *J. Fac. Sc.*, Univ. Tokyo, Sect. I, 7, 1957, p. 449-462 et 7, 1958, p. 557-565.

(7) La norme $\|\ \|$ sera ici celle de l'espace $ba(X, \mathcal{F}^{(l)})$.

(*Centre de Statistique mathématique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, 47, rue M. Eminescu, Bucarest 3, Roumanie.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude critique d'un système équivalent à deux galeries en dérivation à l'amont d'une cheminée d'équilibre.* Note de MM. **Claude Thirriot**, **Henri Barthet** et **Georges Bacon**, transmise par M. Léopold Escande.

Souvent, pour l'examen des régimes transitoires dans un système complexe de galeries d'amenée d'une usine, on remplace le système par une galerie dite équivalente pour simplifier l'étude graphique ou numérique (1). La présente Note donne le résultat d'une étude critique d'une telle simplification dans le cas de systèmes non linéaires et linéarisés.

Dans certaines circonstances particulières, une usine hydroélectrique peut être alimentée par deux galeries en parallèles (doublement de la première galerie pour augmenter la puissance en augmentant le débit, alimentation de la conduite forcée à partir de deux retenues au même niveau).

Avec les notations de la figure 1, les équations régissant le mouvement transitoire à la suite d'une fermeture brusque de débit, sont les suivantes :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{L_1}{gf_1}\frac{dQ_1}{dt}+C_1Q_1^2=-Z,\\ &\frac{L_2}{gf_2}\frac{dQ_2}{dt}+C_2Q_2^2=-Z,\\ &Q_1+Q_2=F\frac{dZ}{dt}.\end{aligned}\right.$$

La condition d'équivalence rigoureuse avec une galerie d'amenée unique impose que les impédances complexes des deux tronçons présentent à chaque instant le même argument, c'est-à-dire

$$\frac{\dfrac{L_1}{gf_1}}{\dfrac{L_2}{gf_2}}=\frac{C_1Q_1}{C_2Q_2}.$$

Cette relation n'est vérifiée que pour des conditions bien particulières de morphologie et de conditions initiales.

En général, cependant, à la suite du Professeur Escande, on considère comme approximation valable le système unique dont les paramètres sont définis en considérant les équivalences, d'une part pour le système en régime permanent, d'autre part pour le système en régime transitoire en négligeant les pertes de charge.

Ainsi les caractéristiques de la galerie équivalente doivent vérifier :

$$(2)\qquad \frac{f}{L}=\frac{f_1}{L_1}+\frac{f_2}{L_2}$$

et

(3) $$\frac{1}{\sqrt{C}} = \frac{1}{\sqrt{C_1}} + \frac{1}{\sqrt{C_2}}.$$

Pour étudier systématiquement la validité de cette hypothèse, nous utiliserons des variables réduites obtenues en considérant les grandeurs de référence suivantes définies à partir des caractéristiques du système équivalent

(4) $$Z^* = \frac{Q_0}{F}\sqrt{\frac{L}{g}\frac{F}{f}}$$

et

(5) $$T = 2\pi\sqrt{\frac{LF}{gf}}.$$

Q_1 et Q_2 seront rapportés respectivement aux valeurs Q_{10} et Q_{20} des débits en régime permanent.

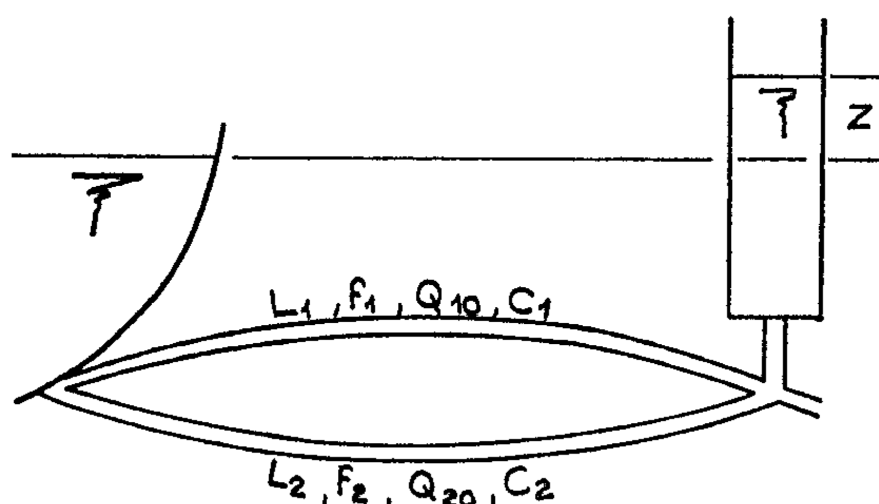


Fig. 1.

Soient les rapports des inertances :

$$\alpha = \frac{\frac{f_1}{L_1}}{\frac{f}{L}} \qquad \text{et} \qquad 1 - \alpha = \frac{\frac{f_2}{L_2}}{\frac{f}{L}}$$

et les rapports des débitances :

$$\beta = \sqrt{\frac{C}{C_1}} \qquad \text{et} \qquad 1 - \beta = \sqrt{\frac{C}{C_2}};$$

il vient

(6) $$\begin{cases} \dfrac{1}{2\pi}\,\dfrac{\beta}{\alpha}\,\dfrac{dq_1}{dt} + p_0 q_1^2 = -z, \\ \dfrac{1}{2\pi}\,\dfrac{1-\beta}{1-\alpha}\,\dfrac{dq_2}{dt} + p_0 q_2^2 = -z, \\ \dfrac{1}{2\pi}\,\dfrac{dz}{dt} = \beta q_1 + (1-\beta)\,q_2, \qquad \text{avec } p_0 = \dfrac{CQ_0^2}{Z^*}. \end{cases}$$

L'intégration de ce système non linéaire ne peut être obtenue que par une méthode pas à pas. Cependant l'étude du système linéarisé peut

donner une idée de la distorsion admise en considérant le système unique lorsque les conditions d'équivalence ne sont pas réalisées.

Le système linéarisé

$$\frac{1}{2\pi}\frac{\beta}{\alpha}\frac{dq_1}{dt}+p'_0 q_1=-z,$$
$$\frac{1}{2\pi}\frac{1-\beta}{1-\alpha}\frac{dq_2}{dt}+p'_0 q_2=-z,$$
$$\frac{1}{2\pi}\frac{dz}{dt}=\beta q_1+(1-\beta)\,q_2$$

admet l'équation caractéristique

$$r^3+2\pi p_0\left(\frac{\alpha}{\beta}+\frac{1-\alpha}{1-\beta}\right)r^2+4\pi^2\left(1+p_0^2\frac{\alpha}{\beta}\frac{1-\alpha}{1-\beta}\right)r+8\pi^3\frac{\alpha}{\beta}\frac{1-\alpha}{1-\beta}=0.$$

Une valeur propre r_1, est réelle, les autres r_2 et r_3 sont conjuguées; il y a donc une fréquence propre unique.

Une approximation des valeurs propres est obtenue par application de la méthode de Newton à partir des valeurs correspondant au cas $\alpha=\beta$.

Si nous posons

$$a=\frac{\alpha}{\beta}+\frac{1-\alpha}{1-\beta}-2=\left(\frac{\alpha}{\beta}-1\right)\left(1-\frac{\beta}{1-\beta}\right),$$
$$b=\frac{\alpha}{\beta}\;\frac{1-\alpha}{1-\beta}-1=\left(\frac{\alpha}{\beta}-1\right)\left(1-\frac{\alpha}{1-\beta}\right),$$

il vient en négligeant les termes $(1-\alpha/\beta)$ d'ordre supérieur à 2 :

$$r_1=-2\pi p_0[1+b+p_0^2[a-b+b(2a-b)]],$$
$$r_2=-2\pi\frac{p_0}{2}\left[1+(a-b)\frac{1-p_0^2}{1-\frac{p_0^2}{4}}\right]\pm i\omega_0\left[1-(a-b)\frac{p_0^2}{2\left(1-\frac{p_0^2}{4}\right)}\right]=-k\pm i\omega_1.$$

Ainsi la fréquence fondamentale diminue si l'écart $(1-\alpha/\beta)$ ou p_0 augmentent. La période du phénomène peut s'allonger considérablement. Comme $a-b=[(\alpha/\beta)-1]^2[\beta/(1-\beta)]$ l'écart relatif sur la fréquence croît quadratiquement avec $(\alpha/\beta)-1$ et avec p_0.

On peut aussi déterminer les valeurs approchées des vecteurs propres et ainsi les coefficients C_1, C_2 et C_3 intervenant dans l'expression de z :

$$z=C_1 e^{-r_1 t}+e^{-kt}(C_2\cos\omega_1 t+C_3\sin\omega_1 t).$$

Ainsi

$$C_1\simeq p_0(\beta-\alpha)^2\frac{1}{\alpha}\left(\frac{1}{\beta}+\frac{1}{1-\beta}-\frac{1}{\alpha}\right).$$

Les expressions de C_2 et C_3 plus compliquées, montrent que la déviation d'avec la solution pour système équivalent est faible lorsque $(\alpha/\beta)-1$ est petit.

L'intégration numérique du système non linéaire confirme ce résultat. De l'ensemble des cas traités par calcul automatique, nous avons pu déduire les indications contenues dans l'abaque de la figure 2.

Les courbes d'égale déviation sont symétriques par rapport au point [$\alpha = 0{,}5$, $\beta = 0{,}5$]. Aussi avons-nous représenté au-dessous de la bissectrice les résultats correspondant à une déviation ε de 5 % et au-dessus les résultats correspondant à un écart ε de 1 %.

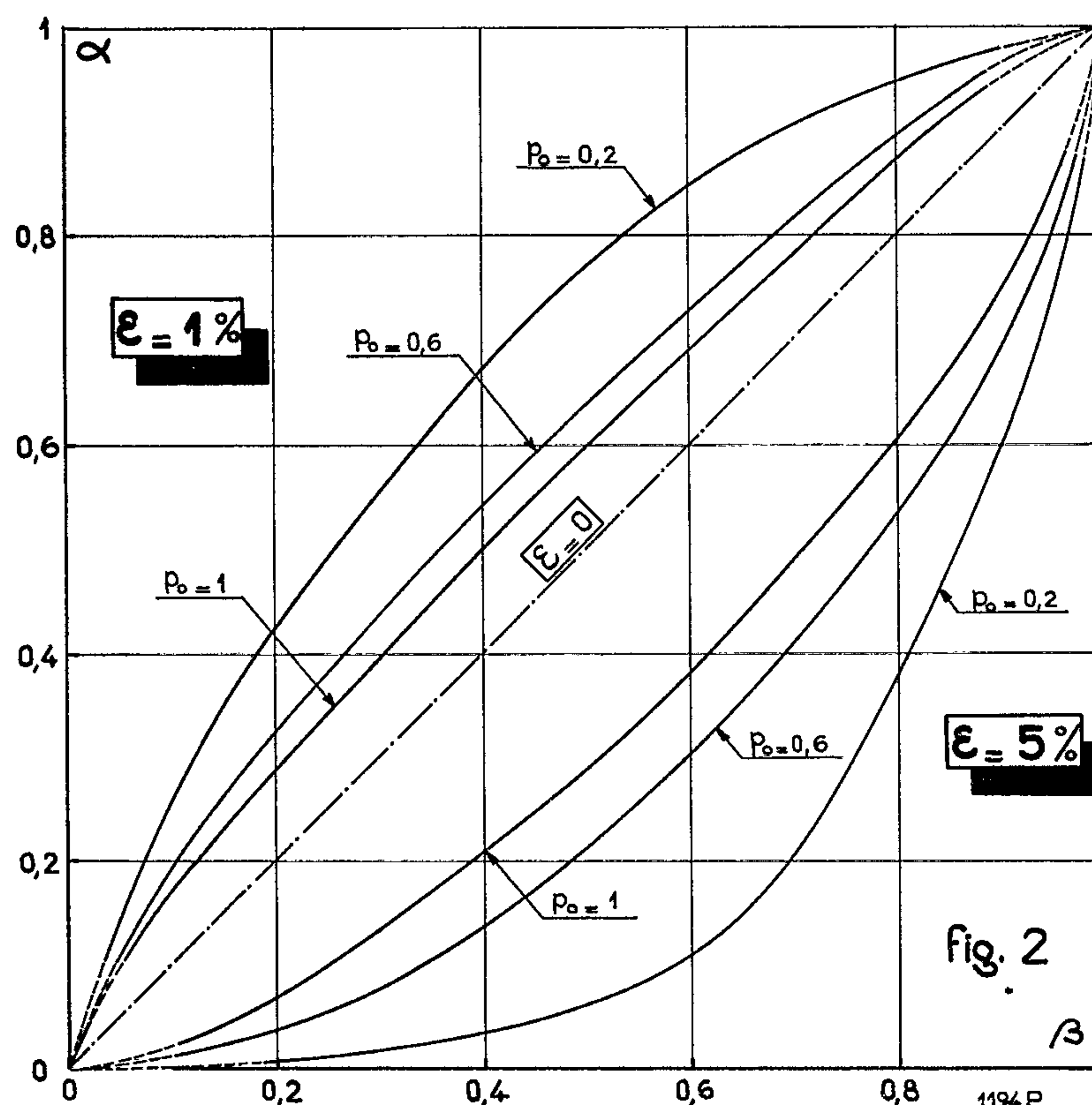


Fig. 2. — Abaque (α, β, p_0) avec écarts ε sur la surélévation maximale par rapport aux conditions des systèmes équivalents.

La surélévation maximale du système réel est toujours supérieure à la surélévation correspondant au système dit équivalent. Des considérations énergétiques expliquent cette observation lorsque les pertes de charge sont faibles.

Les résultats obtenus pour deux galeries en parallèle peuvent être étendus à une système d'alimentation en Y à partir de deux lacs de même niveau.

En conclusion, on peut le plus souvent utiliser un système équivalent après avoir vérifié le risque de distorsion.

(1) L. Escande, *Hydraulique générale*, III, 1943, p. 95 à 123; Rocard, *Dynamique générale des vibrations*, 1949; L. Escande, *Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations de l'eau dans les chambres d'équilibre*, Gauthier-Villars, Paris, 1943, p. 223 à 245.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Section efficace différentielle et opérateurs de création et d'annihilation.* Note (*) de M. **Joseph Weier**, transmise par M. Henri Villat.

La section efficace totale est une fonction linéaire de l'amplitude de diffusion, énoncé bien connu du « théorème optique », *voir* par exemple M. J. Moravcsik ([1]). Les coefficients de Fourier jouent de leur part le rôle de certaines amplitudes fonctionnelles. C'est pourquoi il s'agit d'une question tout apparentée au problème résolu par le théorème optique si l'on se demande : quelles sont les relations entre la section efficace différentielle et les opérateurs de création et d'annihilation ? Ces derniers sont des amplitudes de Fourier généralisées dans la théorie des champs quantifiés.

Soit alors σ la section efficace différentielle d'un champ de bosons. Soit ρ la densité et v la vitesse d'une particule incidente positive. Alors

$$\sigma = \frac{1}{\rho v} \left| \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx^1\, dx^2\, dx^3}{\Omega} \{ a^*(x^\nu)\, \mathrm{A}(x^\nu) - a(x^\nu)\, \mathrm{A}^*(x^\nu) \} \right|^2, \tag{1}$$

où Ω est comme usuellement $((x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3)^2 + m^2)^{1/2}$. Les a, a^* sont les opérateurs de création, respectivement d'annihilation au temps initial, les A, A* les opérateurs de création et d'annihilation au temps final.

Une formule apparentée à (1) est discutée chez M. M. Cini ([2]). Une autre formule apparentée à (1), pour le cas de l'électrodynamique, c'est-à-dire pour le cas de fermions, est démontrée chez M. W. Macke ([3]). Ce dernier écrit que sa formule est la plus générale qu'on puisse donner, vraisemblablement il y a là une petite exagération parce que, par exemple, les phénomènes de l'isospin n'entrent pas dans sa formule. Cependant sa formule est en effet très générale.

Une condition suffisante pour que l'intégrale (1) existe, c'est que l'opérateur de champ associé aux opérateurs a, a^* et l'opérateur de champ associé aux opérateurs A, A* possèdent des normes hyperboliques finies. Pour deux opérateurs de champ, φ et ψ, cette norme est, d'usage général, définie par

$$\varphi\psi = \iiint (\overline{\varphi(x)}\, \partial_0 \psi(x) - \partial_0 \overline{\varphi(x)}\, \psi(x))\, dx^1\, dx^2\, dx^3.$$

En passant de l'analyse de Fourier à une variable à l'analyse de Fourier à plusieurs variables, les problèmes de convergence se gonflent ([4]) rapidement. Déjà la question élémentaire, de savoir si le résultat de l'intégration tridimensionnelle (1) est indépendant de l'ordre des trois intégrations scalaires ne permet pas de réponse positive sans restriction.

Le nombre des relations de dispersion connues est si grand que des noms comme ceux de M. G. F. Chew, M. M. L. Goldberger, etc. ne sont que des symboles célèbres pour cette infinité. C'est pourquoi nous nous sommes borné à citer deux formules de dispersion, qui se trouvent en relation immédiate avec notre formule.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

(1) *The two-nucleon interaction*, Oxford, 1963, p. 106.

(2) p. 101, en E. R. Caianiello, *Field theory*, New-York, 1961.

(3) *Quanten und Relativität*, Leipzig, 1963, p. 121.

(4) H. Villat, *Calcul symbolique à deux variables*, Cours professé en Sorbonne, 1952.

MAGNÉTISME. — *Les propriétés magnétoélastiques des alliages* Ni-Co *obtenus par voie électrolytique.* Note de MM. **Bernhard Rothenstein** et **Antoine Policec**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de la tension induite dans une bobine coaxiale en absence du champ magnétique lorsque le fil ferromagnétique exécute des oscillations de torsion d'amplitude et de fréquence constantes.

En plaçant un fil ferromagnétique dans un champ magnétique alternatif longitudinal ou circulaire dont l'intensité est plus grande que le champ coercitif, nous observons des discontinuités prononcées de l'aimantation. Elles peuvent être étudiées soit par la tension induite dans une bobine coaxiale, soit par l'effet Matteucci [(1) à (4)].

Cette Note concerne l'étude de la tension induite dans une bobine coaxiale en absence de champ magnétique lorsque le fil ferromagnétique exécute des oscillations de torsion d'amplitude et de fréquence constantes.

Le fil étudié est un fil de cuivre, de 1,4 mm de diamètre, revêtu par voie électrolytique avec un alliage de Ni-Co. On a utilisé d'abord le bain (5) :

$NiSO_4.6H_2O$	218	g/l,
H_3BO_3	25	»,
Saccharine	0,83	»,

pH = 2,7,
Densité du courant : J = 10 mA/cm²,

auquel on a ajouté $Cl_2Co.6\,H_2O$. L'épaisseur de la couche était de 30 μm.

Aucun des alliages ne présente l'effet avant d'être soumis à un traitement thermique convenable.

Même lorsque sous l'action de déformations périodiques de torsion, la couche ferromagnétique subit des modifications de son état d'aimantation, nous ne constatons aucune tension induite dans la bobine coaxiale, dans le cas des alliages avec 4 % Co et avec 13 % Co.

La variation avec le temps de la tension induite dans la bobine coaxiale dans le cas de l'alliage avec 27 % Co est illustrée par les oscillogrammes donnés dans la figure 1, pour trois valeurs différentes de l'amplitude des oscillations de torsion. Si l'amplitude des oscillations de torsion dépasse une certaine valeur, nous constatons que la variation de la tension induite dans la bobine coaxiale présente des discontinuités.

La tension induite dans la bobine coaxiale est une fonction de l'amplitude des oscillations de torsion. Pour une amplitude constante des oscillations de torsion la tension induite est une fonction de leur fréquence.

L'alliage avec 38 % Co présente une variation avec le temps de ses propriétés magnétoélastiques sous l'action des oscillations de torsion. Si nous augmentons rapidement l'amplitude des oscillations de torsion

de zéro à une certaine valeur, nous constatons que la tension induite dans la bobine coaxiale prend une valeur assez grande qui diminue ensuite lentement à zéro. Après avoir désaimanté l'alliage, le phénomène est reproductible.

Dans nos conditions expérimentales l'effet Matteucci n'est pas présent.

L'étude des relations de phase entre les oscillations de torsion et la tension induite dans la bobine coaxiale montre que le maximum de la dernière coïncide avec le moment où l'alliage étudié passe par l'état non déformé.

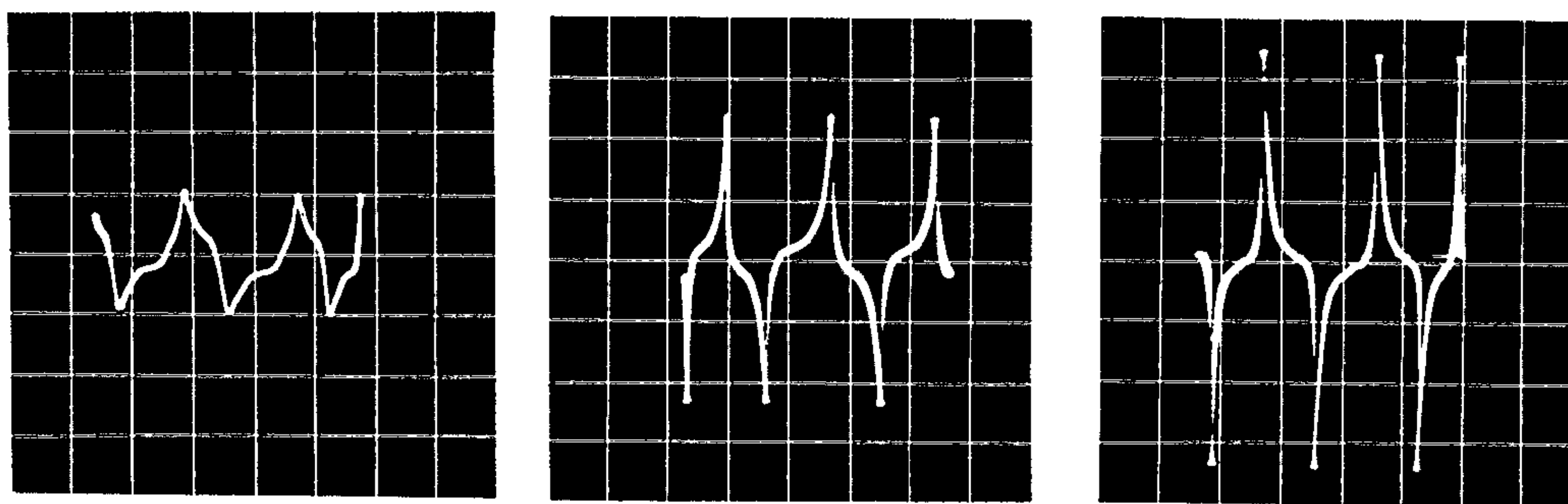


Fig. 1. — Variation avec le temps de la tension induite dans la bobine coaxiale dans le cas de l'alliage avec 27 % Co.
Température du traitement thermique sous vide, 300°C.
a. Amplitude des oscillations de torsion, 3.10^{-4} radians.
b. » » » $6,4.10^{-4}$ »
c. » » » $9,5.10^{-4}$ »

Le phénomène étudié ne se produit pas lorsque l'alliage se trouve dans l'état d'aimantation rémanente ou dans l'état de saturation magnétique.

Les couches ferromagnétiques avec 27 % Co, augmentant par le phénomène que nous avons mis en évidence, le frottement interne du métal non ferromagnétique support, peuvent augmenter aussi sa résistance à la fatigue (6).

(1) St. Procopiu et G. Vasiliu, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 673.
(2) St. Procopiu et G. Vasiliu, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 971.
(3) T. Hofbauer et K. M. Koch, *Z. f. Phys.*, 130, 1951, p. 409.
(4) B. Rothenstein et A. Policec, *Czech. J. Phys.*, B. 14, 1964, p. 137-142.
(5) I. W. Wolf et V. P. Mc Connely, *Techn. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, 1956, p. 215-218.
(6) A. Cochardt, *Magnetic Properties of Metals and Alloys. American Soc. Met. Cleveland*, 1959.

(*Laboratoire de Physique, Institut Polytechnique, Timisoara, Roumanie.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude polarographique des complexes de cadmium D(—)-isoleucine.* Note (*) de MM. **Edgar Verdier** et **Georges Zalessky**, transmise par M. Georges Champetier.

Depuis que le rôle biologique et l'importance analytique des complexes formés entre les acides aminés et les cations métalliques ont été mis en évidence, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des conditions de formation ainsi qu'à la détermination de la structure et des constantes de dissociation de ces composés. Dans les quelques cas où la polarographie a été utilisée pour l'étude des complexes des acides aminés, ce sont, en général, les composés du cuivre ou ceux formés avec les premiers termes de la série des aminoacides (glycocolle, alanine) qui ont été examinés. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier, par la méthode polarographique qui permet de travailler à des concentrations très faibles avec une précision suffisante, les complexes du cadmium avec la D(—)-isoleucine.

La méthode consiste essentiellement dans l'analyse des courbes courant-tension obtenues en augmentant le potentiel appliqué entre une cathode à gouttes de mercure plongeant dans une solution de sulfate de cadmium et de D(—)-isoleucine et une électrode au calomel saturé reliée à la solution étudiée par un pont d'agar-agar-nitrate de potassium. Des courbes sont enregistrées à différents pH pour des solutions dont les concentrations sont de 10^{-4} M pour le sulfate de cadmium et de 6.10^{-2} M pour la D(—)-isoleucine. La variation du pH est obtenue par addition de solutions plus ou moins diluées de potasse caustique. Par ailleurs, une quantité suffisante de nitrate de potassium est ajoutée à la solution afin de maintenir la valeur de la force ionique constante à 1 M; les maximums polarographiques sont supprimés par addition de quelques gouttes d'une solution aqueuse à 0,002 % de triton X-100. On trace également une courbe polarographique pour une solution de sulfate de cadmium exempte de D(—)-isoleucine.

A partir de ces résultats, il est possible de déterminer :

— le potentiel de demi-palier du cadmium en l'absence de complexant, ainsi que le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction de décharge du métal;

— le potentiel de demi-palier du cadmium en présence de D(—)-isoleucine à différents pH et le nombre d'électrons de la réaction électrochimique; il est ainsi possible d'établir que la réaction de base est la même dans les deux cas et qu'il s'agit bien d'un équilibre et non pas d'une réaction cinétique;

— la concentration en agent complexant libre en solution si la constante de dissociation alcaline de la D(—)-isoleucine est connue [1].

La pente de la droite représentant la variation du potentiel de demi-palier de la vague cathodique en fonction du logarithme de la concentration de l'agent complexant libre permet de déterminer le nombre de molécules de D(—)-isoleucine fixées sur le cation métallique.

La relation entre les différentes valeurs citées étant la suivante :

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}059}{n} \log K'_c - \frac{p}{n} 0{,}059 \log C_x^0,$$

où $E_{1/2}$ est le déplacement du potentiel de demi-palier par rapport au potentiel de demi-palier en l'absence d'agent complexant; n le nombre d'électrons, deux dans le cas du cadmium; K'_c la constante apparente du complexe métallique; p le nombre de molécules de l'agent complexant fixées sur l'ion métallique; C_x^0 la concentration de D(—)-isoleucine libre en solution. Cette dernière concentration dépend, pour une même concentration totale de l'agent complexant, du pH de la solution considérée.

Les résultats obtenus montrent qu'entre pH 7,60 et 9,00 la pente de la droite est égale à —0,060 alors qu'entre pH 9,20 et 11,30 elle est de —0,090. Les valeurs de p sont donc de 2 et 3.

Dans le premier intervalle de pH on doit donc admettre la présence d'un complexe de formule générale $[CdR_2]$ où R^- correspond à l'anion formé par le D(—)-isoleucine en solution alcaline, soit $H_2NC_5H_{10}COO^-$, alors que pour des pH plus élevés la formule du complexe serait $[CdR_3]^-$.

Par ailleurs, il est également possible de calculer, en utilisant les valeurs obtenues, les constantes apparentes de dissociation des deux complexes. On trouve ainsi pour une force ionique de 1 M et à 25°C ± 0,5 :

$$pK'^{\,2}_c = 6{,}95 \pm 0{,}30,$$
$$pK'^{\,3}_c = 8{,}80 \pm 0{,}10.$$

Le premier complexe est très certainement un chélate, confirmant ainsi la tétracoordinence du cadmium; les liaisons avec le cation métallique se font par l'intermédiaire des atomes d'azote et d'oxygène.

Par contre, l'existence d'un complexe $[CdR_3]^-$ peut paraître d'abord surprenante car on admet normalement pour le cadmium quatre liaisons de coordinence. Cependant Pauling ([2]) reconnaît aux ions tétracoordonnés une affinité résiduelle permettant des liaisons supplémentaires. D'autres travaux ([3]) ont montré l'existence de complexes semblables entre le cadmium et le glycocolle et l'alanine. Il est à noter, cependant, que Perkins ([4]), qui a étudié les complexes de l'isoleucine et du cadmium par la méthode potentiométrique, n'a signalé que la présence du complexe $[CdR_2]$ pour lequel il donne une constante de dissociation de $pK'^{\,2}_c = 6{,}6$.

La méthode polarographique a permis de mettre en évidence et de caractériser un nouveau complexe formé entre la D(—)-isoleucine et le cadmium dont l'existence, bien qu'admise théoriquement, n'a pas été signalée par d'autres méthodes d'investigation.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

(1) PAUL K. SMITH, ALICE C. TAYLOR et ELIZABETH R. B. SMITH, *J. Biol. Chem.*, 122, 1937, p. 109.

(2) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1931, p. 1388.

(3) J. HAROLD SMITH, A. M. CRUIKSHANK, J. T. DONOGHNE et J. F. PYSZ Jr., *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 148.

(4) D. J. PERKINS, *Biochem. J.*, 51, 1952, p. 487.

(Laboratoire d'Electrochimie
de la Faculté des Sciences de Paris).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude comparée du fluage de l'uranium polycristallin et de ses alliages au molybdène à* 0,5 et 1,1 % *entre* 415 *et* 630°C. Note (*) de M. **Pierre Grenier**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des variations de la vitesse de déformation en fonction de la température a permis de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation pour le fluage de l'uranium polycristallin et de ses alliages à 0,5 et 1,1 % en molybdène. Au-dessus de 520°C, les valeurs de l'énergie d'activation des différents paliers obtenus dépendent linéairement de la concentration en molybdène et permettent de préciser que le mécanisme de déformation du métal est unique et contrôlé par un processus de diffusion.

Au-dessus de 520°C, le fluage de l'uranium polycristallin en phase α est contrôlé par un mécanisme d'autodiffusion, ce qui correspond à un palier de l'énergie d'activation en fonction de la température de valeur 42 000 cal/mole [1]. Entre 415 et 520°C, l'énergie d'activation Q pour le fluage croît de façon régulière avec la température absolue T; plusieurs mécanismes simples de déformation interviennent simultanément [2].

Le but de cette Note est de préciser les mécanismes de déformation par fluage des alliages d'uranium-molybdène de teneur 0,5 et 1,1 % en poids, entre 415 et 630°C, ainsi que de comparer les vitesses de déformation de l'uranium et de ses alliages mesurées à même température sous une même charge.

L'uranium polycristallin utilisé a une taille de grains homogène de l'ordre de 30 μ, obtenue par recuit à 640°C, d'une tôle laminée à froid de 60 % (*fig.* 1). Les alliages d'uranium-molybdène étudiés ont été recuits 24 h à 720°C, puis trempés à l'air, après laminage à froid de 60 %. Les tailles de grains obtenues sont hétérogènes, de valeur moyenne 30

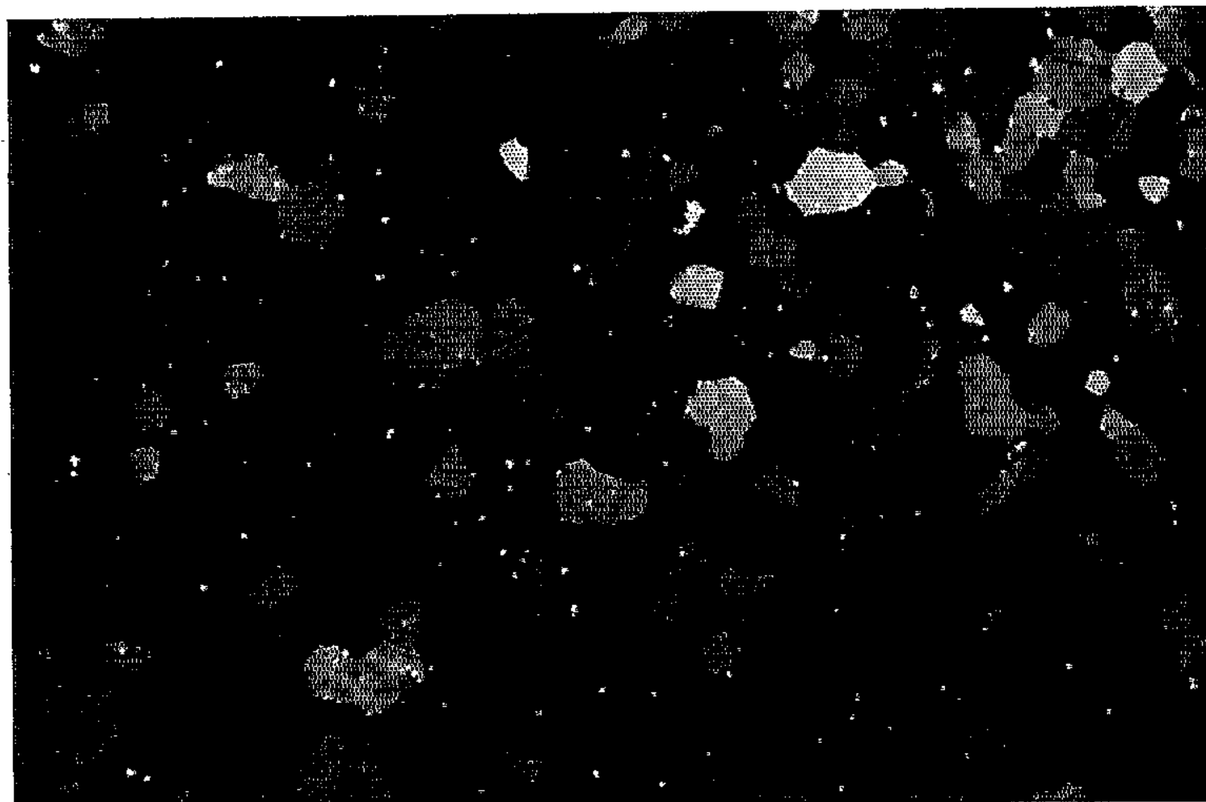


Fig. 1. — Uranium polycristallin non allié (G × 150). Lumière polarisée.

à 40 μ et les contours de grains sont très irréguliers (*fig.* 2 et 3) ([3]). Les alliages présentent la structure classique biphasée ($\alpha + \gamma$), à la suite des traitements thermiques subis. Les échantillons ont été recuits dans l'appareillage 12 h à 600°C avant d'être mis en charge, de façon à assurer la stabilité de la structure.

Les énergies d'activation pour le fluage ont été déterminées par la méthode différentielle de Dorn ([4]), en mesurant les effets de brusques changements de température (de l'ordre de 20°C) sur la vitesse de déformation. Les

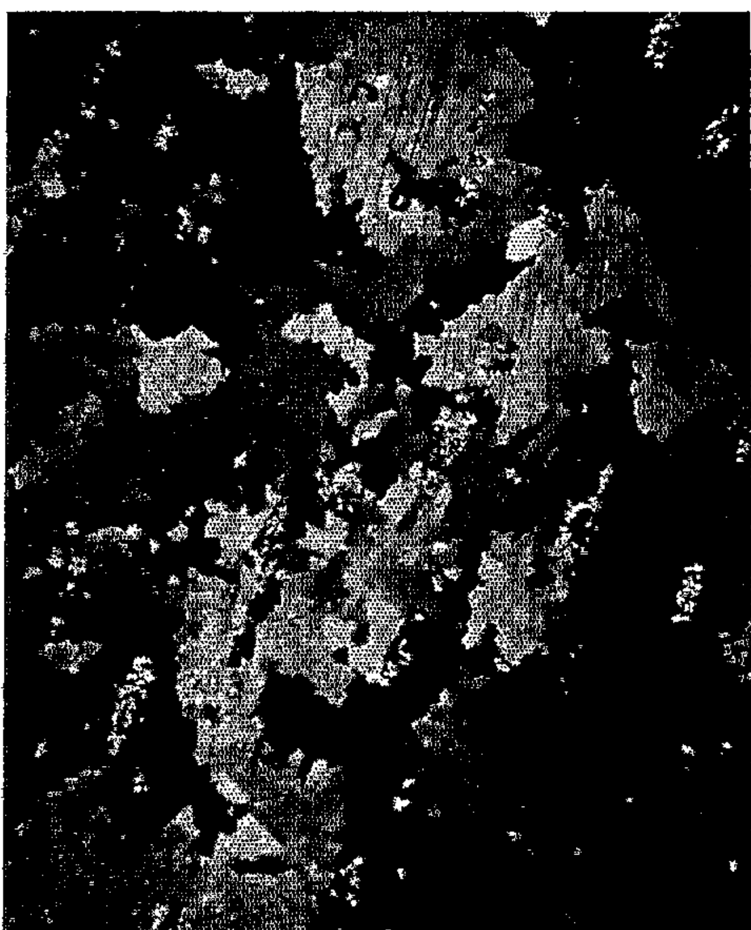


Fig. 2.

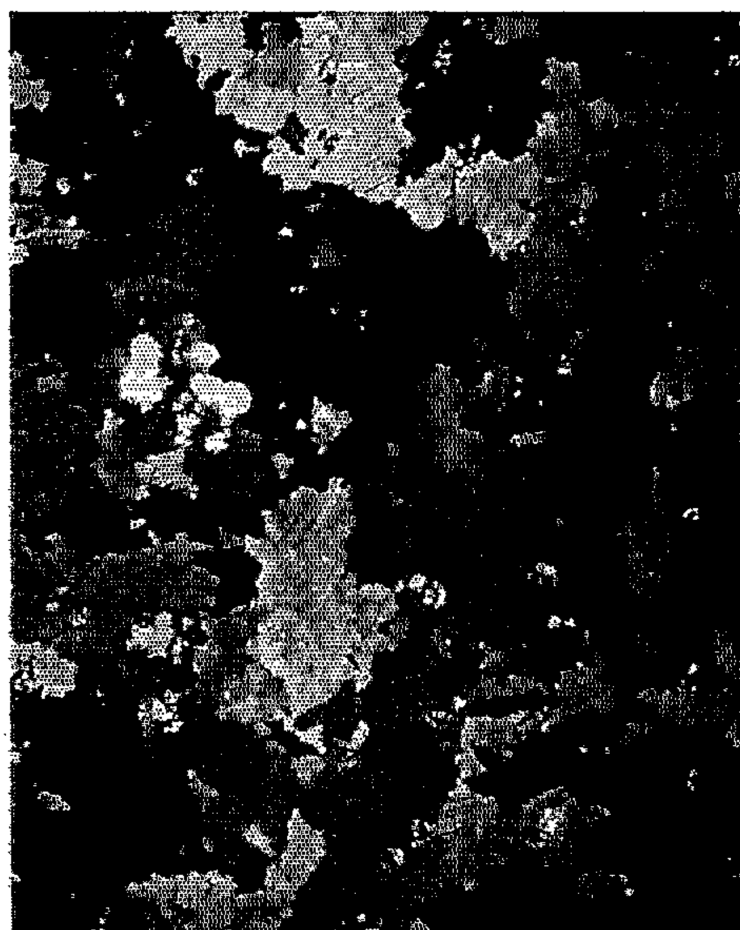


Fig. 3.

Fig. 2. — Alliage uranium-molybdène 0,5 % (G × 150). Lumière polarisée.
Fig. 3. — Alliage uranium-molybdène 1,1 % (G × 150). Lumière polarisée.

courbes $Q = f(T)$ sont reproduites sur la figure 4, entre 415 et 630°C. Au-dessus de 520°C, on remarque :

— que l'énergie d'activation pour le fluage conserve une valeur constante en fonction de la température, de 48 600 cal/mole pour l'alliage à 0,5 % en molybdène et de 58 000 cal/mole pour l'alliage à 1,1 % en molybdène;

— que les paliers d'énergie d'activation obtenus débutent, pour l'uranium comme pour ses alliages au molybdène, à une même valeur de la température, soit 520°C;

— que les valeurs de l'énergie d'activation croissent linéairement avec la concentration en molybdène (*fig.* 5), du moins dans l'intervalle de concentration étudié.

Entre 415 et 520°C, la variation monotone de l'énergie d'activation en fonction de la température indique que plusieurs mécanismes opérant simultanément contrôlent la déformation du métal. En effet, à haute température, lorsqu'un seul mécanisme de déformation intervient dans un

domaine de températures, l'énergie d'activation conserve une valeur constante; au contraire, si plusieurs mécanismes interviennent simultanément, la valeur de Q obtenue est égale à la moyenne pondérée des

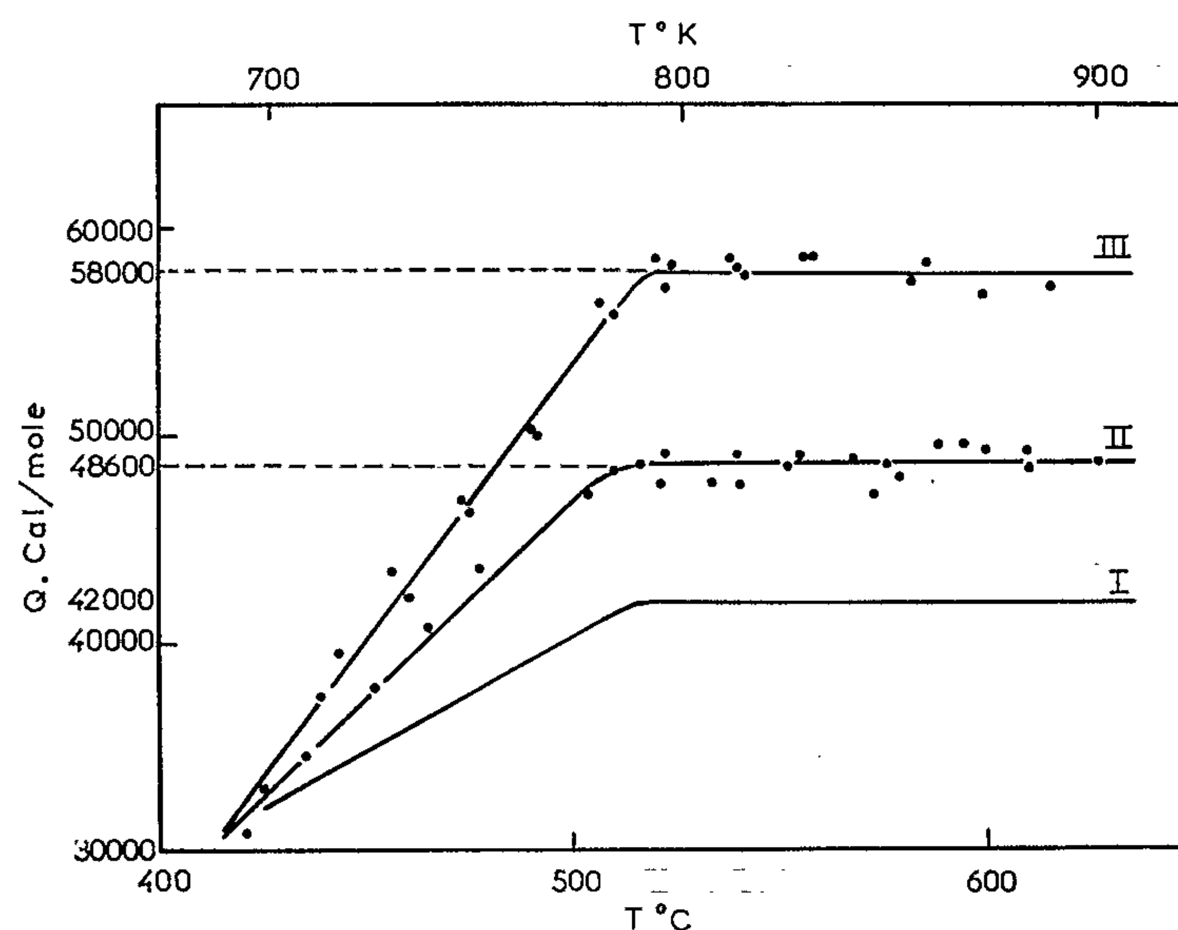


Fig. 4. — Variation de l'énergie d'activation en fonction de la température pour le fluage de : I, l'uranium polycristallin non allié; II, l'alliage uranium-molybdène à 0,5 %; III, l'alliage uranium-molybdène à 1,1 %.

différentes énergies d'activation correspondant à chaque mécanisme et varie de façon monotone avec la température ([5]). Aux plus basses températures de fluage étudiées, soit 415°C, l'énergie d'activation de l'uranium et de ses alliages devient du même ordre de grandeur, soit 32 000 cal/mole.

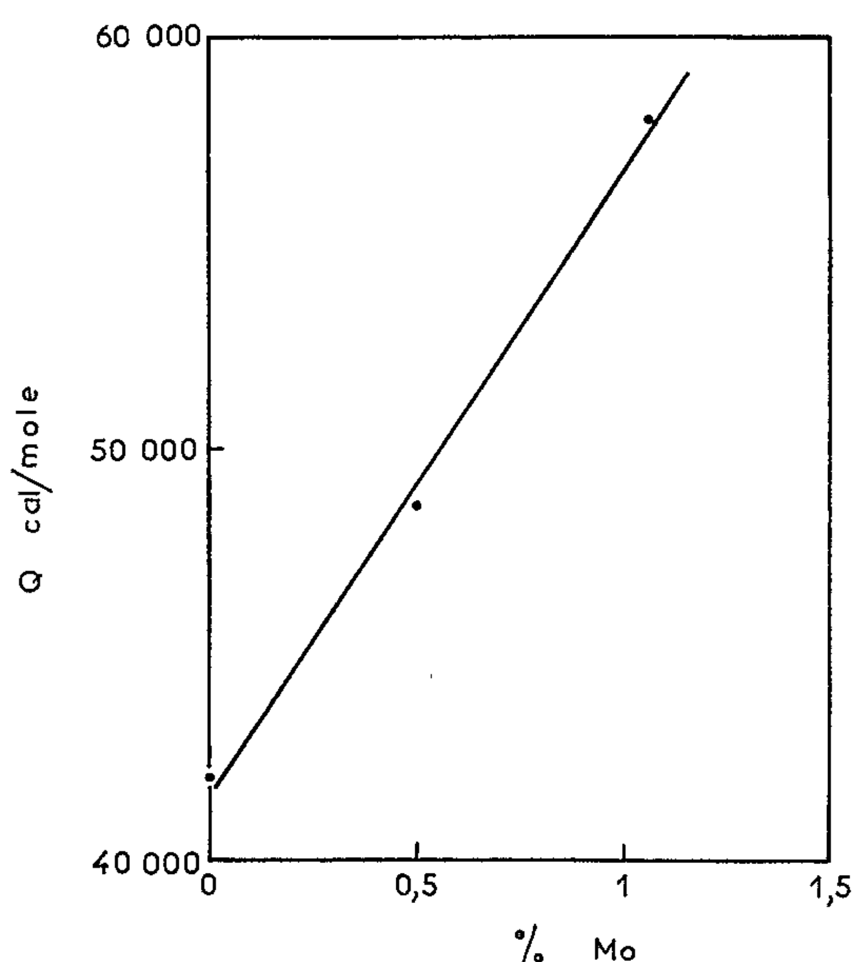


Fig. 5. — Variation de l'énergie d'activation pour le fluage au-dessus de 520°C en fonction de la concentration en molybdène.

D'autre part, la comparaison des vitesses de fluage secondaire de l'uranium et de ses alliages, sous même charge (1300 g/mm²) et à différentes températures (550, 600 et 630°C), dans le domaine de températures où l'énergie d'activation est constante, montre que :

— à toute température, les vitesses de fluage secondaire croissent lorsqu'on passe de l'alliage à 0,5 %, à l'alliage à 1,1 % et à l'uranium non allié;

— cette variation en fonction de la température de l'essai est minimale pour l'alliage à 0,5 %, maximale pour l'uranium non allié;

— le phénomène est d'autant plus marqué que la température de l'essai est plus élevée, comme le montre le tableau ci-dessous :

	Uranium-molybdène à 0,5 %.			Uranium-molybdène à 1,1 %.			Uranium non allié.		
Température de l'essai (°C)	550	600	630	550	600	630	550	600	630
Vitesse de fluage secondaire ($10^{-4}\Delta l/l/h$)	0,85	4,60	11,20	1,65	12,40	37,80	7,10	31,20	69,10

Ces différentes observations soulignent la nécessité d'étudier le comportement au fluage des alliages U—Mo pour d'autres concentrations comprises entre 0 et 1,1 % en poids de molybdène.

En conclusion, par analogie avec le fluage de l'uranium et des autres métaux à haute température ([4]), *la déformation des alliages d'uranium à faible teneur en molybdène serait contrôlée par un mécanisme unique mettant en œuvre la diffusion.* Aux concentrations en molybdène étudiées, *au-dessus de 520°C, l'alliage à 0,5 % a la vitesse de fluage secondaire la plus faible.*

(*) Séance du 7 septembre 1964.

([1]) J.-P. André et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2159.

([2]) P. Grenier, J.-P. André et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3485.

([3]) Les teneurs en 10^{-6} des principales impuretés sont : pour l'uranium non allié, Fe, 22; Al, 150; C, 90; pour l'alliage à 0,52 % en poids, Fe, 54; Al, 180; C, 450; pour l'alliage à 1,07 % en poids, Fe, 62; Al, 170; C, 490.

([4]) J. E. Dorn, *Activation Energies for Creep, Creep and Recovery*, A. S. M. (Cleveland), 1957, p. 258-259.

([5]) G. Schoeck, *Theories of Creep, Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperatures*, Mc Graw-Hill, New-York, 1961, p. 84.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'effet du passage d'un courant électrique continu dans la zircone stabilisée au calcium.* Note (*) de MM. **Gérard Béranger, Philippe Desmarescaux** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Francis Perrin.

Des transformations importantes se produisent dans la zircone stabilisée traversée par un courant électrique continu. La conductibilité ne prend une valeur stable qu'après un certain temps de régime transitoire variant avec la température et la valeur initiale de la différence de potentiel appliquée. De plus, une électrolyse semble se produire en raison de la participation des ions à la conductibilité.

A la suite d'une étude détaillée de la conductibilité ionique dans le protoxyde de fer FeO [(1), (2), (3)], nous avons voulu généraliser cette étude au cas d'autres oxydes et particulièrement au cas de la zircone stabilisée qui est susceptible d'être employée comme électrode dans les générateurs par magnétohydrodynamique (4).

Le matériau que nous avons utilisé a été préparé par frittage. La zircone a été stabilisée par une adjonction principale de chaux. Sa composition est reportée dans le tableau ci-dessous :

Impuretés.	% (en poids).	Impuretés.	% (en poids).
CaO	4,8	FeO	0,10
SiO_2	0,62	Al_2O_3	0,18
MgO	0,25	TiO_2	0,11

Une porosité résiduelle de 5 à 10 % peut être observée micrographiquement sur nos échantillons.

La méthode expérimentale employée pour étudier l'effet du courant électrique continu est identique à celle utilisée dans l'étude du FeO (1). Les pastilles de zircone stabilisée sont disposées entre deux plaques de platine utilisées comme électrodes. L'ensemble, porté à une certaine température sous atmosphère d'argon, est ensuite relié à un générateur de courant continu qui produit une différence de potentiel entre les deux électrodes.

Nous avons remarqué que pour une même température initiale (960°C) les courbes d'établissement du courant variaient avec la tension initiale appliquée. Sur la figure 1, sont reportées en fonction du temps, les variations de la différence de potentiel entre les deux électrodes dans le cas de trois valeurs initiales : 5, 11 et 15 V. Nous voyons par ces trois expériences que le régime permanent de passage du courant s'établit d'autant plus vite que la tension initiale est plus élevée. La température de l'échantillon reportée également sur la figure 1 subit une variation concomitante de celle de la tension, élévation de température due à l'effet Joule.

Nous avons observé également que le régime d'établissement du courant variait avec la température. La figure 2 est le résultat d'une expérience,

réalisée cette fois à 860°C avec une tension initiale de 15 V, qui peut donc être comparée à l'expérience de la figure 1 *c*. Dans ce cas, le régime permanent ne s'établit qu'après un certain temps de régime transitoire.

Il semble donc, d'après ces expériences, que la conductibilité n'atteint une valeur stable qu'après un certain temps de régime transitoire. Ce régime

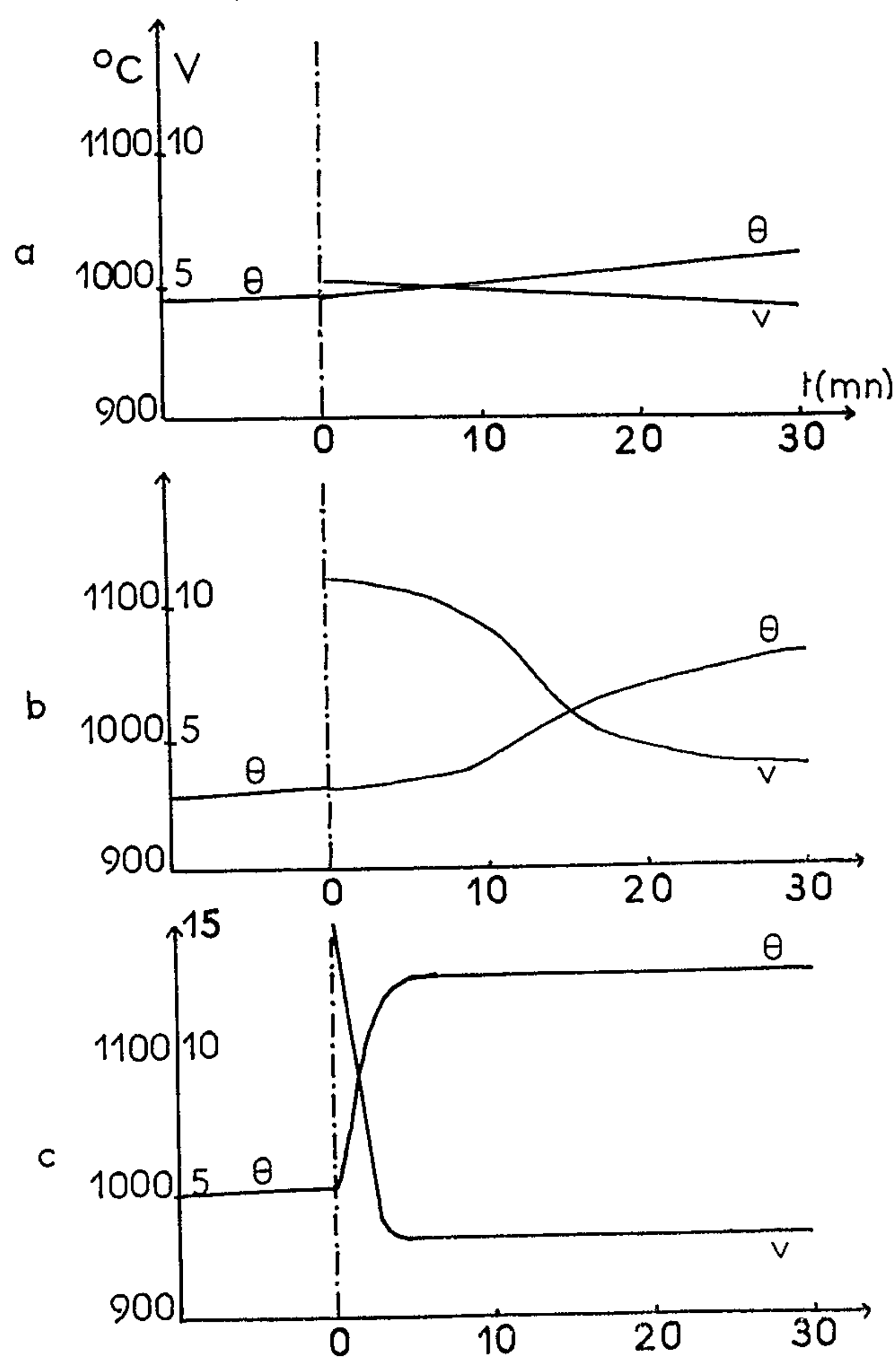


Fig. 1. — Influence de la différence de potentiel initialement appliquée V sur la courbe d'établissement du courant dans la zircone stabilisée :

Courbe *a* : V = 5 V. Température initiale : 980°C.
» *b* : V = 11 » » » : 960 »
» *c* : V = 15 » » » : 1000 »

variable avec la tension initiale appliquée et avec la température laisse penser qu'un phénomène de diffusion sous champ électrique s'opère dans la zircone stabilisée.

Ce fait correspond bien aux observations morphologiques que nous avons pu faire sur nos échantillons traversés par le courant continu. Le passage au régime permanent de conductibilité correspond à *un changement de couleur* de la zircone stabilisée qui passe du blanc au noir.

Une diminution de poids accompagne également le changement de couleur tandis que sur la face cathodique de la zircone un mince dépôt métallique apparaît.

Nous pensons pouvoir relier ces observations les unes aux autres et expliquer le comportement sous courant électrique de la zircone stabilisée de la façon suivante :

Par suite de l'existence du champ électrique dans la zircone, il se produit un réarrangement ionique par diffusion tendant à l'obtention d'une zircone plus conductrice, ce réarrangement étant d'autant plus facile que la température et le champ électrique sont plus élevés. Cette diffusion intéresse particulièrement les ions oxygène, de loin les plus mobiles dans la zircone ([5]), ions qui, se dirigeant vers l'anode, s'y dégageraient tandis que les cations se retrouveraient sous forme métallique sur la face cathodique.

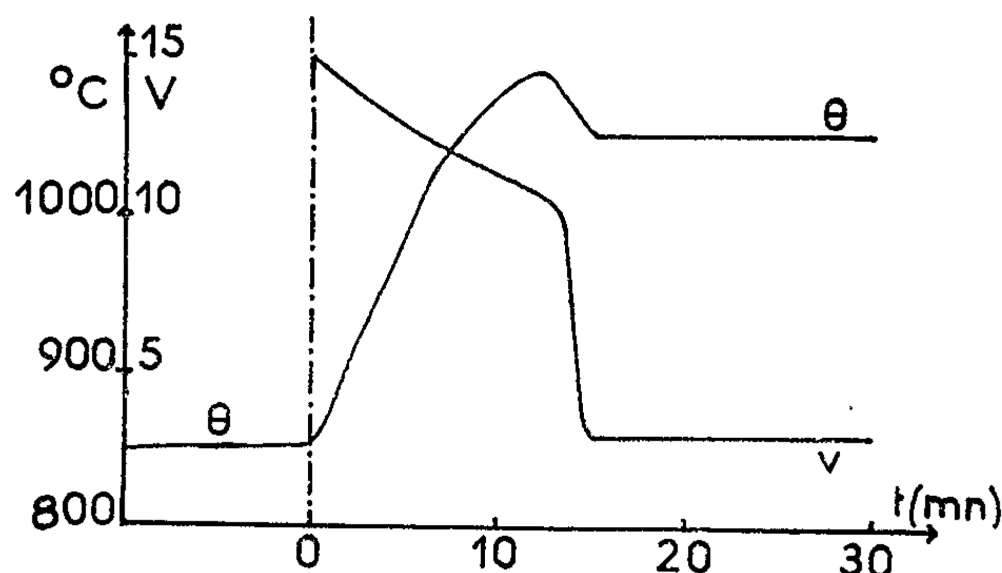


Fig. 2. — Courbe d'établissement du courant dans le zircone stabilisée sous une différence de potentiel initiale de 15 V et une température initiale de 860°C. (Nous ne pouvons encore expliquer l'abaissement de température provoqué lors de l'obtention de la tension stable.)

D'autres preuves expérimentales nous permettent de vérifier partiellement cette hypothèse. D'une part la diminution de poids observée correspondrait à la création, par départ d'oxygène, de lacunes anioniques dans la proportion de 1,5 % du nombre total de sites anioniques. Ces sites lacunaires nouveaux peuvent d'ailleurs expliquer l'augmentation de conductibilité observée ([6]). D'autre part, en réchauffant à 850°C dans l'oxygène ces échantillons de zircone noire, nous constatons qu'ils reprennent leur couleur blanche et leur poids initial, ce qui laisse supposer que les lacunes créées lors du passage du courant électrique ont été comblées par l'oxygène atmosphérique.

De plus, si l'on réalise cette fois, les expériences d'étude de la conductibilité en plaçant les pastilles de zircone entre deux plaques de fer servant d'électrodes, toujours en atmosphère d'argon pur, on remarque que la plaque anodique s'est oxydée après passage du courant en donnant naissance à du FeO, ce qui donne une nouvelle preuve du transport de l'oxygène à l'anode.

En conclusion, un effet d'électrolyse est provoqué dans la zircone stabilisée lorsqu'elle est traversée par un courant électrique continu. Cet effet d'électrolyse est caractérisé par une décomposition partielle de la zircone stabilisée et a pour conséquence une augmentation de sa conductibilité électrique.

(*) Séance du 7 septembre 1964.
(1) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Mém. Sc. Rev. Métall.*, 60, 1963, p. 899.
(2) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2111.
(3) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3010.
(4) A. C. C. TSEUNG et R. W. SANDERS, *Symposium international sur la Magnétohydrodynamique*, Paris, juillet 1964.
(5) G. BERANGER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6147.
(6) D. W. SHANNON, *Corrosion*, 19, 1964, 414 *t*.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les préparations du dioxyde de rhénium et la composition des produits obtenus.* Note de Mlles **Suzanne Tribalat** et **Marie-Louise Jungfleisch**, présentée par M. Francis Perrin.

L'oxyde ReO_2 amorphe hydraté peut être préparé par hydrolyse des ions $ReCl_6^{2-}$ et par électrolyse des ions ReO_4^-, si l'oxydation par l'air est évitée. Dans des conditions précisées ci-dessous, il se transforme par chauffage en oxyde anhydre, obtenu aussi par d'autres méthodes dont une thermolyse du perrhénate d'ammonium.

Au point de vue analytique, un contrôle acidimétrique a été mis au point pour compléter des méthodes de dosage plus classiques adaptées au cas des oxydes.

Ce travail est la suite d'une étude commencée il y a plusieurs années (1) sur la préparation et la cristallisation du dioxyde de rhénium ReO_2, sujet qui a retenu aussi l'intérêt d'autres chercheurs français [(2) à (8)]. Nous résumons ici nos résultats concernant la préparation et l'analyse du dioxyde; l'étude des formes cristallines fait l'objet d'une Note suivante (9).

Nous avons constaté qu'il est difficile d'obtenir le dioxyde exempt de tout excès d'oxygène et que, d'autre part, dans les conditions thermiques où il est possible de le préparer à l'état anhydre, le dioxyde est susceptible de se dismuter en rhénium et heptoxyde. Les résultats donnés ci-dessous sont relatifs à des oxydes préparés à partir de composés de rhénium titrant 99,9 %.

Préparation en solution aqueuse. — Lorsque le dioxyde hydraté est préparé par réduction des ions perrhénate au moyen de réducteurs variés, en particulier le chlorure stanneux (10), il retient par adsorption des quantités non négligeables des réactifs utilisés. Pour éviter de telles contaminations, nous avons hydrolysé les ions rhénium IV- hexachlorure. Les analyses nous ont montré que le traitement réalisé sans précautions donne un produit où le degré d'oxydation globale du rhénium est supérieur à 4.

Après de nombreux essais, nous avons adopté le mode opératoire suivant: une solution 2.10^{-2} M d'ions $ReCl_6^{2-}$ dans l'acide chlorhydrique 0,5 M est chauffée 1 h à 90-100° sous atmosphère d'azote. Le précipité noir formé est ensuite rapidement filtré, lavé avec de l'acide chlorhydrique 0,1 M, puis avec de l'eau distillée et séché quelques heures sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Un lavage avec du dioxane puis de l'éther peut être ajouté en fin de traitement, mais l'emploi de l'alcool, adsorbable, doit être évité. L'oxyde étant extrêmement oxydable à l'air, nous avons finalement été amenées à effectuer toute la préparation sous atmosphère d'azote U dans un même appareil en pyrex permettant la précipitation, la filtration et le lavage avec des solutions désaérées.

Le dioxyde ainsi préparé a pour formule $ReO_{2,00}$, $x H_2O$, y HCl. Les quantités d'eau et d'acide retenues varient suivant les conditions opératoires — pour une série d'essais, nous avons trouvé $1,8 < x < 4,7$ et $0,2 < y < 0,7$ — et elles sont très difficiles à éliminer par traitement thermique. Un simple

séchage de 4 h à 100° sous azote en présence de déshydratant a conduit par exemple à la composition ReO_2, 0,7 H_2O, 0,5 HCl.

Nous avons pu obtenir l'oxyde anhydre par un chauffage à 400°, pendant 2 à 8 h suivant la composition initiale, mais il est parfois resté un peu d'acide chlorhydrique — jusqu'à 1 % — même après 8 h de chauffage. Au cours de ces traitements de déshydratation, nous avons constaté que la dismutation du dioxyde est susceptible de se produire mais que celle-ci peut être ralentie en présence de vapeur d'eau : deux traitements de 8 h à 400°, le premier en ampoule scellée sous vide, le second sous courant d'azote sec, nous ont donné des mélanges de dioxyde avec 20 à 25 % de rhénium; d'autre part, après un chauffage de 40 h à 400°, sous vide dynamique en thermobalance, D. Delafosse a observé la dismutation complète soit de l'oxyde hydraté, soit de l'oxyde préalablement déshydraté.

Mais si l'azote utilisé est chargé de vapeur d'eau par barbotage dans l'eau bouillante, l'oxyde est déshydraté sans décomposition après 8 h de chauffage à 400°; un tel traitement permet donc la préparation de l'oxyde anhydre. Cependant, il ne faut pas augmenter la durée du chauffage : après 15 h, nous avons obtenu un produit contenant 18 % de rhénium.

Les oxydes hydratés doivent être conservés en tubes scellés à l'abri de l'air : en effet, après séjour d'un mois en flacon bouché, un échantillon de formule initiale ReO_2 était transformé en $ReO_{2,6}$.

Nous avons aussi préparé l'oxyde hydraté par dismutation du chlorure $ReCl_5$, d'après le brevet de Campell et Rosenbaum [11], mais en travaillant à l'abri de l'air.

La formation de l'oxyde par réduction électrochimique des ions ReO_4^- a fait l'objet d'une étude en collaboration avec DJ. Mofidi. En milieu acide sulfurique 3 M, sur cathode de platine ou de mercure, on obtient le dioxyde hydraté qui contient de l'acide sulfurique et de l'hydrogène. Le rendement dépend de la nature et des traitements antérieurs de l'électrode. La réduction sur mercure est utilisable comme méthode de préparation [12].

Préparation par voie sèche. — Freundlich et Deschanvres [3], à la suite de Magneli [13], ont obtenu ReO_2 en réduisant l'oxyde ReO_3 par le rhénium ou en dismutant ce même oxyde sous vide.

Après avoir utilisé ce dernier mode de formation [1], nous avons constaté que la dismutation de ReO_3 peut être réalisée plus simplement sous azote : après chauffage de 2 h à 500°, l'oxyde $ReO_{2,00}$ est formé.

Il nous a semblé cependant que la thermolyse du perrhénate d'ammonium devrait être la méthode la plus directe pour préparer le dioxyde. Jusqu'à présent cette réaction, étudiée surtout quant à son mécanisme [[2], [5], [7], [8]], n'était pas utilisée pour la préparation de l'oxyde pur, car le produit final ne correspondait généralement pas à la formule stœchiométrique. Ainsi Deschanvres a obtenu un oxyde $ReO_{2,1}$, très lente-

ment transformable en ReO_2 à 600° sous vide (2). Nous avons pu atteindre la composition $ReO_{2,00}$ par une thermolyse du perrhénate d'ammonium de durée raisonnable, tout en évitant la dismutation. A cette occasion, nous avons considéré aussi l'influence de traitements plus ménagés sur la formule et la structure (9) de l'oxyde obtenu. Le rendement est de 85 à 90 % lorsque la formule $ReO_{2,00}$ est atteinte.

La thermolyse a été effectuée sous azote sec ou bien sous azote chargé de vapeur d'eau. Nous donnons quelques résultats en nous limitant aux conditions relatives à la formation d'un degré d'oxydation global du rhénium inférieur à 5 :

A 400°, après 6 h, avec et sans vapeur d'eau dans l'azote, les formules globales des produits obtenus sont respectivement $ReO_{2,40}$ et $ReO_{2,25}$. A la même température, après 10 h, les formules sont $ReO_{2,30}$ et $ReO_{2,20}$. A 500°, après 8 h sous azote humidifié, on obtient $ReO_{2,1}$. A 600°, après 5 h sous azote, la réaction, toujours incomplète, donne aussi $ReO_{2,1}$. Mais entre 650 et 675° dans les mêmes conditions, la formule stœchiométrique est atteinte. Au-dessus de 700°, le même traitement provoque un début de dismutation.

Les essais et les analyses ont été répétés, la température du four a été contrôlée à l'emplacement de l'échantillon; les durées de montée en température et de refroidissement ne sont pas comprises dans les temps donnés.

On peut considérer comme satisfaisante la méthode de préparation du dioxyde par une thermolyse du perrhénate d'ammonium pendant 5 h à 650-675°, mais il convient de procéder au contrôle analytique du produit obtenu. Celui-ci se conserve bien en flacon bouché : 18 mois après sa préparation, la formule est toujours $ReO_{2,00}$.

Contrôles analytiques. — Nous n'en donnerons ici que le principe : le rhénium est dosé par gravimétrie du perrhénate de tétraphénylarsonium (14). Son degré d'oxydation est connu à partir de la quantité de cérium (IV) consommée pour l'oxydation quantitative en rhénium (VII).

De plus, nous avons mis au point un mode de dosage nouveau qui permet de contrôler les précédents et dont nous avons étendu l'emploi à l'analyse d'autres composés de rhénium tels que les chlorures et les sulfures.

Il s'agit du titrage des ions H^+ libérés lors de l'oxydation quantitative du produit par un couple oxydoréducteur ne faisant pas lui-même intervenir les ions de l'eau dans la réaction d'échange d'électrons. Ainsi, dans le cas d'un oxyde de formule ReO_x, l'oxydation s'écrit :



$$ReO_x + (4 - x)\,H_2O \rightarrow ReO_4^- + (8 - 2x)\,H^+ + (7 - 2x)\,e.$$

On peut donc connaître x, non seulement d'après les électrons échangés, mais aussi à partir d'un dosage acidimétrique des ions H^+ formés. Pour 1 ion-g de rhénium, la différence entre le nombre d'ions H^+ et le nombre d'électrons est toujours égale à 1.

Nous avons choisi le brome comme oxydant. A partir des trois dosages, la formule du dioxyde est connue avec la précision suivante : $ReO_{2,00\pm0,02}$.

Dans le cas des oxydes hydratés contenant de l'acide chlorhydrique, les ions Cl^- sont dosés par la méthode de Volhard. L'acidité totale après traitement au brome est alors la somme de l'acidité correspondant à ces ions Cl^- et de celle libérée par l'oxydation.

La teneur en eau des oxydes, obtenue par différence à partir des pesées et des autres analyses est assez peu précise. Mais n'ayant pas rencontré d'hydrate défini de l'oxyde au cours de ces essais, nous n'avons pas cherché une meilleure précision en dosant l'eau directement.

En conclusion, seules les méthodes de voie sèche nous ont permis de préparer directement le dioxyde ReO_2 exempt de substances étrangères, eau et réactifs. Quant aux oxydes précipités très adsorbants, un traitement thermique peut en éliminer les composés volatils retenus.

La préparation du dioxyde est rendue délicate par suite de l'aptitude de ce dernier à se dismuter. La vitesse de décomposition est la plus grande pour le produit préparé par chauffage de l'oxyde hydraté. Nous verrons dans une Note suivante ([9]) que la structure cristalline de cet oxyde est différente de celle de l'oxyde formé directement par voie sèche. Il semble qu'un excès d'oxygène, même faible, ralentisse beaucoup la dismutation.

D'après nos essais à partir des précipités obtenus par voie humide, le dioxyde serait moins stable et aussi plus facilement oxydable ([12]) qu'on ne peut le prévoir à l'aide des données thermodynamiques actuelles relatives aux oxydes de rhénium.

(1) S. Tribalat, M. L. Jungfleisch et V. Collet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 718.
(2) A. Deschanvres, *Thèse*, Paris (*Ann. Chim.*, 1959, p. 1217).
(3) W. Freundlich et A. Deschanvres, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1809.
(4) G. Coeffier, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 103.
(5) P. Gibart, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1296.
(6) P. Gibart et G. Perrault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 161.
(7) P. Gibart, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 70.
(8) P. Gibart et M. Gross, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4253.
(9) S. Tribalat, M. L. Jungfleisch et D. Delafosse, *Comptes rendus* (à paraître).
(10) S. Tribalat, *Ann. Chim.*, 1959, p. 296.
(11) I. E. Campbell et G. D. Rosenbaum, U. S. P. n° 2.935.399, 1960.
(12) S. Tribalat et DJ. Mofidi, non publié.
(13) A. Magneli, *Acta cryst.*, 9, 1956, p. 1038.
(14) S. Tribalat, *Rhénium et technétium*, Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 134.

(Laboratoire de Chimie-Physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
11, rue P.-Curie, Paris 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du frittage et de la croissance des grains de rutile réduit.* Note (*) de MM. **Asoke Chandra Das Chaklader** et **Jacques Thiriar**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des études antérieures ([1]) ont déjà proposé dans le cas de modèles géométriques très simplifiés, à savoir deux monocristaux sphériques de rutile, un mécanisme de frittage, et calculé le coefficient de diffusion ainsi que l'énergie d'activation pour la diffusion de l'ion oxygène à travers le réseau.

Dans ce travail nous avons tenté d'expliquer le mécanisme de frittage ou mieux de densification d'une poudre de rutile de forme quelconque sous atmosphère contrôlée, et d'évaluer l'énergie d'activation pour la diffusion de l'ion oxygène.

Tous les essais furent entrepris avec une poudre de rutile « Baker » contenant moins de 0,02 % d'impuretés (As, Fe, Pb, Zn, H_2O). Les grains de cette poudre se présentent en écailles (flakes) de dimension minimale 0,25 μ et maximale 4,25 μ. Toutes les expériences furent conduites sur des pastilles pressées sous 12 000 psi (845 kg/cm²) et chauffées à des températures variant de 1000 à 1300°C sous atmosphère contrôlée formée d'hydrogène et de vapeur d'eau pour des durées d'une semaine environ.

La réduction du rutile fut limitée à la composition $TiO_{1,92}$ pour laquelle les raies de diffraction de la structure rutile apparaissent encore. La réduction fut suivie par mesure de la perte de poids qui se révéla être une fonction parabolique du temps. Les vitesses apparentes de ces réactions pour les différentes températures de frittage furent déduites des coefficients angulaires des droites obtenues en portant la valeur de la perte de poids en fonction de la racine carrée du temps. Les vitesses de réactions étant, entre autres, fonction de la pression partielle d'oxygène, une correction dût être effectuée pour obtenir des vitesses de réactions ne dépendant principalement que de la température. Ceci permit de dresser un diagramme d'Arrhénius et de déduire une énergie d'activation de 82 kcal/mole. Une comparaison avec l'enthalpie de 83 kcal/mole obtenue sous conditions d'équilibre par Buessem et Buttler ([2]) suggère que dans la cinétique de la réduction, la réaction de production de vides d'oxygène est l'étape déterminante.

En adoptant la technique proposée par Coble ([3]), l'accroissement de la grosseur des grains des produits frittés fut suivie en tant que fonction du temps et de la température. Après chauffage les pastilles étaient polies

le plus finement possible et subissaient ensuite une attaque de 2 mn dans l'acide sulfurique concentré bouillant.

L'accroissement de la grosseur des grains n'obéit pas à la relation de Burke [1], mais à une relation modifiée du type :

$$D^2 - D_0^2 = (kt)^n, \quad \text{avec} \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (^7).$$

La valeur de n étant l'unité pour les pastilles de TiO_2 pures et 0,6 pour les pastilles partiellement réduites. L'énergie d'activation est égale à 130 kcal/mole assez différente de celle qui fut déterminée dans l'étude de la diffusion d'ions oxygène dans le rutile à l'aide de la technique d'échange isotopique [5] (74 kcal/mole).

Les propriétés de frittage proprement dites ou de densification des poudres furent étudiées comme une fonction de la diminution des dimensions linéaires en fonction du temps. La densification en était déduite et portée en graphique en fonction du logarithme du temps. D'après les résultats obtenus, il semble que ce soit le modèle de Coble [3] de densification par diffusion dans la masse qui soit le plus approprié. Ce modèle est divisé en plusieurs stades et s'applique à la densification de poudres de grains sphériques. Le premier stade consiste en la coalescence des grains sphériques avec formation de joints. Ensuite les grains se transforment en un modèle géométrique, les tétrakaidécahédrons ayant trois par trois des arêtes communes qui sont des pores continus cylindriques. Ils apparaissent sur échantillons polis comme une tache noire à la jointure de trois lignes. Enfin les pores cylindriques se coupent et l'on arrive au stade de petits pores sphériques au contact de quatre tétrakaidécahédrons. Les pores apparaissent comme une tache noire à la jointure de quatre lignes. La densité théorique sera atteinte si une croissance exagérée des grains ne se produit pas, qui pourrait enfermer des pores dans la masse du grain et supprimer toute densification ultérieure.

Malgré la forme particulière de nos grains initiaux, ces divers stades purent être observés sur nos micrographies et le phénomène de croissance exagérée des grains observé pour des températures supérieures à 1250°C. Les courbes des densités relatives en fonction de log t présentent une allure générale analogue à celle relevée par Coble [6] pour l'alumine.

Les coefficients de diffusion calculés sur la base d'une diffusion dans la masse [3] se rapprochent fortement des résultats précédents, mais notre énergie d'activation se révèle être de 118 kcal/mole contre 78 kcal/mole pour les travaux de Whitmore [4].

Cet écart dépend de plusieurs facteurs : les teneurs en impuretés, les erreurs de mesures et le manque de temps pour effectuer de plus nombreux essais de reproductibilité. L'effet des vides d'oxygène dans le réseau nécessite donc une étude plus ample.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) D. H. Whitmore et Toshihiko Kawai, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1963, p. 375; H. M. O'Bryan Jr. et G. Parravano, *Powder Metallurgy*, W. Leszynski, Interscience Publishers Inc., New York et Londres, 1961, p. 191.

(2) W. R. Buessem et S. R. Butler, *Kinetics of High Temperature Processes*, W. D. Kingery, Technology Press and John Wiley and Sons, 1959, p. 13.

(3) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 787.

(4) J. E. Burke, *Trans. A. I. M. E.*, 180, 1940, p. 73.

(5) R. Haul, D. Just et G. Dümbgen, *Reactivity of solids*, J. H. De Boer, Elzevier Publishing Company, Amsterdam, 1961, p. 65.

(6) R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 793.

(7) D_0 et D étant les diamètres moyens exprimés en microns, respectivement à l'instant initial et à l'instant *t*.

(*University of British Columbia,*
Department of Metallurgy, Vancouver, Canada.)

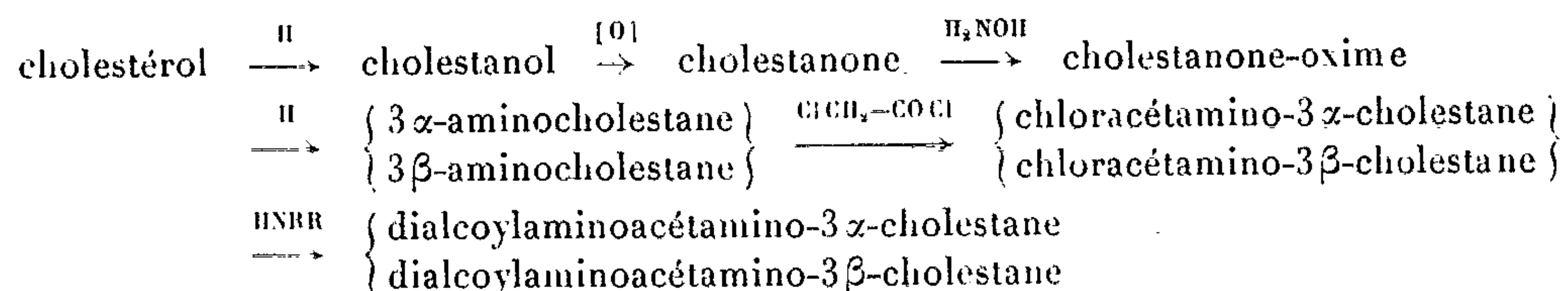
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés dialcoylaminoacétylés des 3α- et 3β-aminocholestanes.* Note (*) de M. **Georges Tsatsas** et Mlle **Niobé Vassiliadou**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs préparent un certain nombre de dérivés dialcoylaminoacétylés des 3α- et 3β-aminocholestanes en vue d'étudier leurs propriétés pharmacologiques.

De nombreux travaux ont été effectués pendant les dernières années sur les stéroïdes-alcaloïdes, aussi bien naturels que synthétiques. D'autre part, un travail paru récemment ([1]) sur l'introduction dans le noyau des stéroïdes de groupes pharmacologiquement actifs, nous a donné l'idée de greffer sur diverses positions de stéroïdes, en général, des groupes qui sont reconnus comme porteurs de propriétés pharmacologiques intéressantes.

En particulier, la synthèse de dérivés dialcoylaminoacétylés des 3α- et 3β-aminocholestanes, et ceci dans un cadre général d'étude systématique du groupement dialcoylaminoacétamino, en vue d'étudier leur comportement pharmacodynamique a retenu en premier lieu notre attention dans la présente Note.

La synthèse de ces composés a été réalisée selon le schéma suivant :



Le cholestérol, après purification, est transformé en cholestanol par hydrogénation catalytique dans l'acétate d'éthyle en présence d'oxyde de platine et d'une goutte d'acide perchlorique ([2]) (Rdt 84 %, F 141-142°, méthanol). Le cholestanol pur, ainsi obtenu, a été oxydé en cholestanone; pour cela plusieurs méthodes ont été essayées. Finalement nous avons adopté l'oxydation par l'acide chromique dans l'acide acétique et chauffage à 40-50° ([3]) (Rdt 73 %, F 128°, acétone + éthanol). Son oxime a été préparé suivant les indications fournies pour la 4-cholesténone [([4]), ([5])], Rdt théorique (F 195°, éthanol). La réduction de l'oxime en amine a été réalisée, soit avec l'oxyde de platine dans l'acide acétique ([4]) (on obtient surtout le 3α-aminocholestane), soit par le sodium dans l'alcool amylique ([5]) (on obtient surtout le 3β-aminocholestane), soit, enfin, par l'hydrure double de lithium et d'aluminium ([4]), où l'on obtient un mélange des deux isomères en quantités quasi égales. Dans tous les cas on purifie le mélange des deux amines isomères obtenues, ou leurs produits acétylés, par chromatographie sur colonne d'alumine; le produit acétylé de chaque amine est ensuite hydrolysé. On obtient ainsi le 3α-aminocholestane

pur, F 87° (par nouvelle chromatographie, suivie de sublimation) ([4]), et le 3β-aminocholestane pur, F 118° (acétone) ([4]). Pour ce dernier isomère on donne aussi dans la littérature F 106-120° ([5]).

Le chloracétylamino-3α-cholestane a été préparé comme suit : 6,4 g de 3α-aminocholestane pur sont dissous dans 100 ml de chloroforme; on met en suspension 10 g de carbonate de sodium cristallisé, et ensuite, sous agitation mécanique, on y ajoute goutte à goutte 1,8 ml de chlorure de chloracétyle. On poursuit l'agitation pendant une demi-heure et ensuite on lave la solution chloroformique avec de l'acide chlorhydrique à 10 %, puis à l'eau jusqu'à réaction neutre. Le solvant est évaporé et le résidu (7 g) est recristallisé dans l'acétone. Fines aiguilles, F 202°, Rdt 95 %. Analyse : $C_{29}H_{50}ONCl$, calculé %, C 75,04; H 10,86; N 3,02; trouvé %, C 74,86; H 10,79; N 3,02.

La même réaction en milieu acétique a échoué.

En ce qui concerne le chloracétylamino-3β-cholestane, il a été préparé comme le précédent, mais dans des conditions plus énergiques; c'est ainsi qu'on chauffe à reflux un mélange de 2,75 g de 3β-aminocholestane dissous dans 100 ml de chloroforme, en présence de 20 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium. Pendant ce temps, et avec agitation magnétique on ajoute 0,77 ml de chlorure de chloracétyle et l'on poursuit le chauffage encore pendant 4 h. Après un traitement habituel on obtient 2,6 g de chloracétylamino-3β-cholestane qui, recristallisé dans l'éthanol aqueux ou dans l'acétone, et après sublimation fond à 215° (cap.). Un mélange de ce produit avec son isomère-α présentait une chute importante de son point de fusion. Analyse : $C_{29}H_{50}ONCl$, calculé %, C 75,04; H 10,86; N 3,02; trouvé %, C 75,11; H 10,84; N 3,09.

Par interaction des chloracétylamino-3 cholestanes isomères avec diverses amines, telles que diéthylamine, pipéridine, morpholine, nous avons obtenu les alcoylaminoacétylamino-3 cholestanes correspondants. Voici le mode opératoire général : 0,01 mole de chloracétylaminocholestane sont dissous dans 85 ml d'éthanol absolu, additionnés de 0,03 mole d'amine et le mélange est chauffé à reflux pendant 3-4 h. Après refroidissement on chasse le solvant jusqu'à sec, le résidu est traité avec une solution saturée de bicarbonate de soude et le produit organique est extrait à l'éther. Les solutions éthérées, lavées et séchées sont évaporées à sec. Le résidu, solide ou huileux est recristallisé et transformé en sels. Les rendements sont de l'ordre de 90-100 %. Nous avons ainsi préparé les produits suivants :

Diéthylaminoacétylamino-3α-cholestane (chlorhydrate), F_{inst} 192° (acétone); Rdt 94 %. Analyse : $C_{33}H_{61}ON_2Cl$, calculé %, C 73,76; H 11,44; N 5,22; trouvé %, C 73,63; H 11,31; N 5,10.

Iodométhylate, F_{inst} 235° (éthanol + éther); Rdt 63 %. Analyse : $C_{34}H_{63}ON_2I$, calculé %, C 63,53; H 9,88; N 4,36; trouvé %, C 63,41; H 9,85; N 4,38.

Pipéridinoacétylamino-3α-cholestane, F 134-135° (acétone); Rdt 96 %. Analyse : $C_{34}H_{60}ON_2$; calculé %, C 79,63; H 11,80; N 5,46; trouvé %, C 79,52; H 11,54; N 5,79.

Chlorhydrate, F_{inst} 213° (éthanol + éther). Analyse : $C_{34}H_{61}ON_2Cl$, calculé %, C 74,34; H 11,19; N 5,10; trouvé %, C 74,18; H 11,13; N 4,98.

Iodométhylate, F_{inst} 267° (éthanol). Analyse : $C_{35}H_{63}ON_2I$, calculé %, C 64,20; H 9,70; N 4,29; trouvé %, C 64,37; H 9,59; N 4,48.

Morpholinoacétylamino-3α-cholestane, F 146° (acétone); Rdt 90 %. Analyse : $C_{33}H_{58}O_2N_2$, calculé %, C 76,99; H 11,35; N 5,45; trouvé %, C 77,06; H 11,22; N 5,39.

Chlorhydrate, F_{inst} 204° (éthanol). Analyse : $C_{33}H_{59}O_2N_2Cl$, calculé %, C 71,89; H 10,78; N 5,08; trouvé %, C 71,48; H 10,73; N 5,25.

Iodométhylate, F_{inst} 238° (acétone). Analyse : $C_{34}H_{61}O_2N_2I$, calculé %, C 62,18; H 9,36; N 4,26; trouvé %, C 62,07; H 9,38; N 4,26.

Pipéridinoacétylamino-3β-cholestane, F 196° (méthanol, sublimation); Rdt 80 %. Analyse : $C_{34}H_{60}ON_2$, calculé %, C 79,63; H 11,80; N 5,46; trouvé %, C 79,76; H 11,72; N 5,27.

Picrate, F 159-160° (acétone + éther). Analyse : $C_{40}H_{63}O_8N_5$, calculé %, C 64,74; H 8,56; N 9,43; trouvé %, C 64,47; H 8,68; N 9,54.

Les chlorhydrates et les iodométhylates sont soumis à l'examen pharmacologique. Nous poursuivons l'étude aussi bien sur le cholestane que sur d'autres dérivés stéroïdiques en greffant, soit la fonction alcoylamino-acétamino, soit d'autres qui nous paraissent présenter un intérêt pharmacologique.

(*) Séance du 20 juillet 1964.

(1) L. Velluz, D. Bertin et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 42.

(2) E. B. Hersberg, E. Oliveto, M. Rubin, H. Staeble et L. Kuhlen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1144.

(3) O. Diels et E. Abderhalden, *Chem. Ber.*, 39, 1906, p. 889.

(4) C. W. Shoppee, D. E. Evans, H. C. Richards et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1649.

(5) D. P. Dogeson et R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 67.

(6) R. Stevenson et L. Fieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1409.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique de l'Université d'Athènes, 104, rue Solonos.*)

MINÉRALOGIE. — *Conductivité électrique des gels argileux en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Adrien Cremers** et **Henri Laudelout**, présentée par M. Jean Orcel.

Des mesures de conductivité électrique ont été faites sur des systèmes eau-argile-électrolyte dans lesquels la phase solide ne comportait que des éléments de dimension inférieure à 0,2 μ. Ces systèmes étaient préparés par expulsion graduelle de la solution d'électrolyte, soit par centrifugation, soit au filtre-presse. La mesure de conductivité a été faite entre électrodes platinisées, à 1492 c/s, à des températures (définies à 0°,1 près) s'étendant de 20 à 45°C. L'effet de la température sur la conductivité s'exprime par le paramètre E de l'équation d'Arrhenius $K = K_0 \exp(-E/RT)$, où K est la conductivité, R la constante des gaz, T la température et K_0 une constante empirique. Cette loi décrit exactement la variation de la conductivité des gels avec la température pour autant qu'on ne sorte pas du domaine indiqué.

Parmi les divers facteurs qui pouvaient exercer une influence sur la caractéristique de température de la conductivité de gels formés à partir de montmorillonite de Camp-Berteau (Maroc) ou de kaolinite-boluvite (Allemagne) nous avons choisi d'étudier la nature de l'électrolyte dont la solution imbibe le gel (chlorure de calcium ou de sodium), la concentration de cet électrolyte et enfin la proportion pondérale d'argile présente dans le gel, c'est-à-dire la porosité de celui-ci.

La figure 1 montre la variation pratiquement linéaire de l'énergie d'activation (exprimée en milliélectrovolts) en fonction du logarithme de la concentration en électrolyte (en milliéquivalents par litre) dans des gels formés de kaolinite-boluvite. On sait [1] qu'une relation similaire existe entre le potentiel de la double couche à la surface de l'argile et le logarithme de la concentration en électrolyte. Il est donc normal que l'énergie d'activation représentant le travail à effectuer contre (entre autres) les forces coulombiennes pour déplacer un ion d'une position d'équilibre à la suivante varie de façon similaire, bien que la valeur numérique de la pente ne puisse avoir de signification bien précise. La relation entre l'énergie d'activation pour la conductivité d'un gel argileux et sa porosité (exprimée en pour-cent d'argile sur le poids du gel) est présentée sur la figure 2 pour diverses concentrations de la solution d'électrolyte imbibant le gel. La figure 2 A représente la variation de l'énergie d'activation (en kcal/équiv) pour la conductivité électrique de gels de montmorillonite-Na dans lesquels la concentration en électrolyte (ClNa) de la phase liquide est (de bas en haut) 1,0; 0,1; 0,01 et 0N. La courbe supérieure se rapporte donc à un gel d'argile-Na formé dans de l'eau distillée. Les concentrations en électrolyte de la figure 2 B,

laquelle se rapporte à une montmorillonite-Ca, sont de bas en haut : 0,8; 0,1; 0,01 et 0 N en Cl_2Ca.

La diminution de l'énergie d'activation avec la porosité du gel a été signalée par Lai et Mortland [2]. Nos données démontrent, en outre,

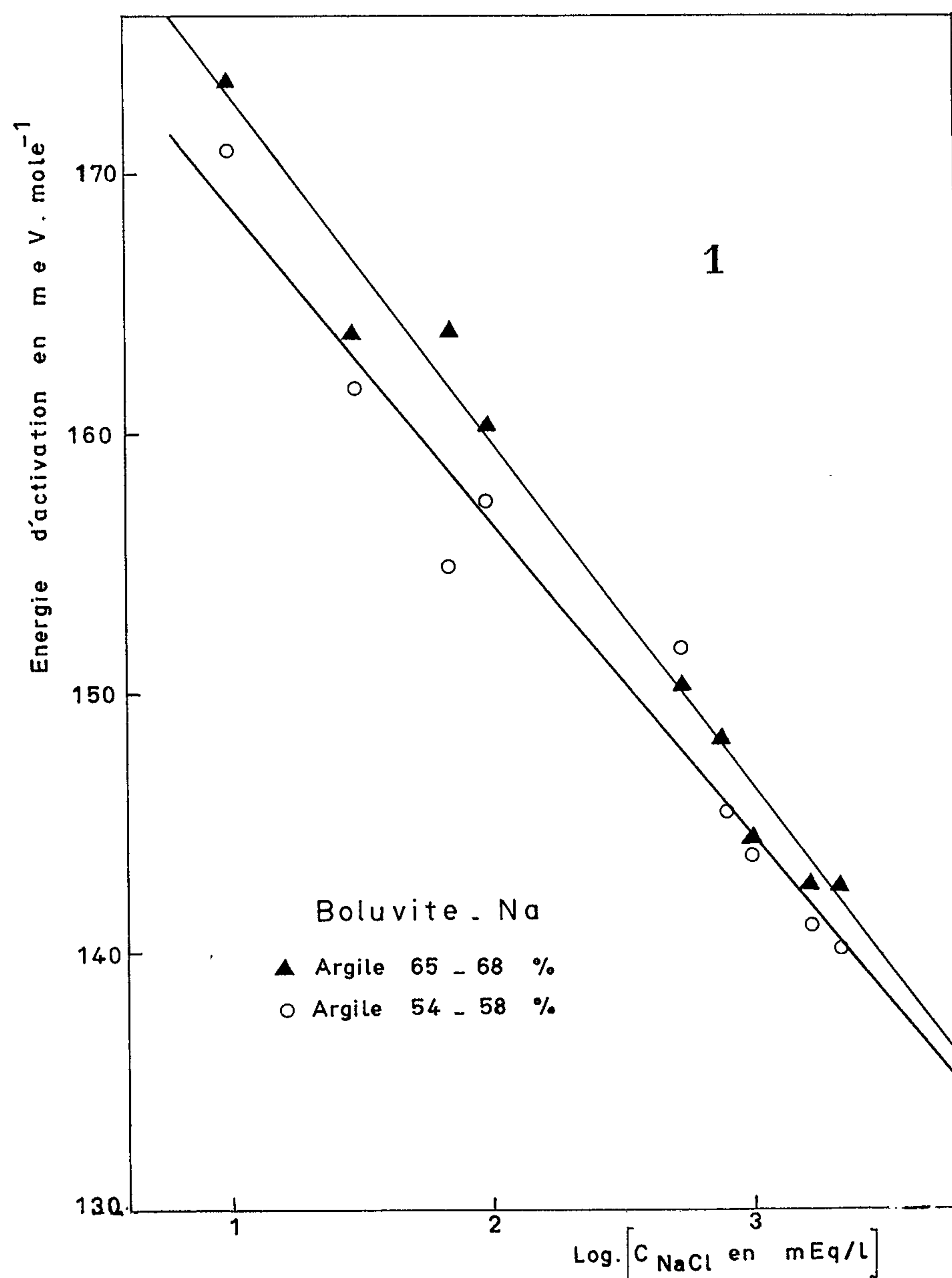


Fig. 1.

l'existence d'un minimum de l'énergie d'activation pour la conductivité électrique de gels argileux dans lesquels la conductivité de surface seule peut contribuer à la conduction du courant. Un tel minimum n'est pas

perceptible pour des gels contenant une certaine quantité, même faible, d'électrolyte. On peut penser que l'augmentation du degré d'organisation de l'eau au contact des surfaces colloïdales est responsable de l'accroissement de l'énergie d'activation pour le déplacement des ions. Low [3] a présenté divers arguments qui justifient cette façon de voir. Un tel effet doit évidemment être d'autant plus prononcé que la porosité du gel est plus faible, ce qui est en accord avec les données de la figure 2.

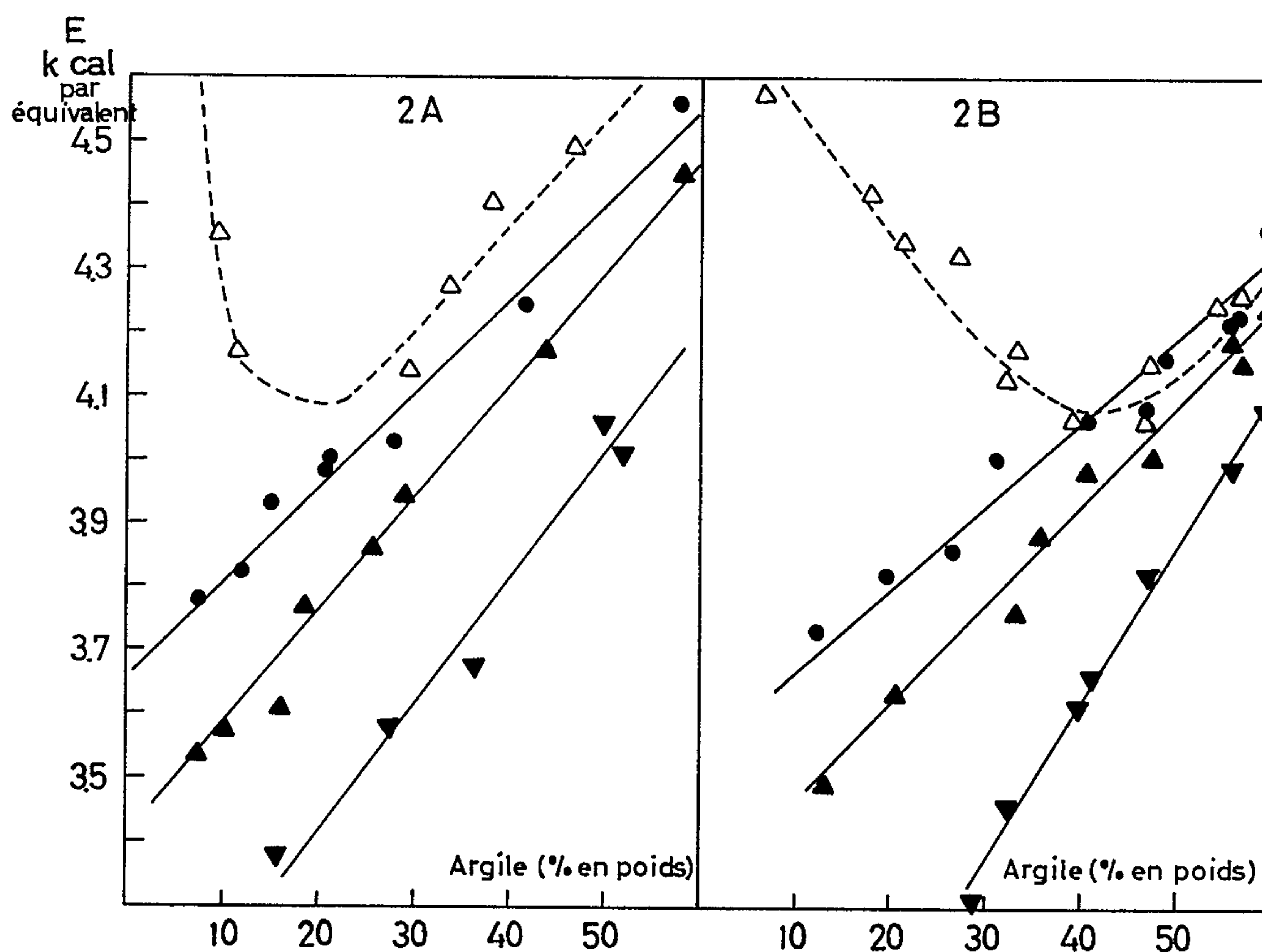


Fig. 2.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) H. Martin et H. Laudelout, *Bull. Groupe Français Argiles*, 11, 1959, p. 21-24.

(2) T. M. Lai et M. M. Mortland, *Clays and Clay Min.*, 9, 1960, p. 229-247.

(3) J. D. Oster et P. F. Low, *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, 27, 1963, p. 369-373.

(*Institut Agronomique
de l'Université Catholique de Louvain, Belgique.*)

STRATIGRAPHIE. — *Le dépôt de la diatomite de Sainte-Reine (Cantal) débute au Pliocène supérieur et permet de déceler les traces du refroidissement prétiglien.* Note (*) de Mlle **Suzanne Durand** et M. **Roger Rey**, présentée par M. Jean Orcel.

L'analyse pollinique en permettant de dater le dépôt de la diatomite de Sainte-Reine fournit des données nouvelles pour préciser la chronologie des épisodes de la géologie cantalienne.

Le gisement de Sainte-Reine à 2 km NNE de Murat, couvrant une superficie d'environ 1 km² entre 1000 et 1030 m d'altitude, connu depuis 1875 (¹), exploité en grand depuis 1901 [(²), (³)], est constitué presque uniquement de diatomite extraite actuellement dans deux carrières. Les projections volcaniques n'y tiennent qu'une faible place. Des feuilles fossiles identifiées à celles de Joursac, avaient fait attribuer à la diatomite un âge miocène (⁴). Les matériaux fluvioglaciaires qui recouvrent le dépôt se prolongent sur les plateaux voisins.

Sous les formations morainiques, dans la partie ouest de la carrière supérieure (la plus ancienne), en mai 1961 on pouvait voir, de haut en bas : un niveau de diatomite ligniteuse (échantillons P 2, P 3, P 4); une diatomite de couleur sombre devenant plus claire vers le bas (P 12); une zone de diatomite fragmentée en morceaux de tailles diverses, orientés en tous sens emballant un énorme bloc de basalte; sous une surface de séparation subhorizontale apparaissait la diatomite régulièrement litée noire (P 13), puis verdâtre, enfin blanche (P 14). Dans la partie orientale de la carrière, les formations morainiques ravinent directement la diatomite claire, percée d'un neck de trachyte rose. Six échantillons ont été prélevés à différents niveaux dans la carrière ouverte à l'Est de la précédente atteignant la partie inférieure du dépôt dont l'épaisseur totale est d'une trentaine de mètres. L'observation du terrain à l'Ouest du gisement et l'interprétation d'une coupe de sondage donnée par Pagès-Allary (³) permettent d'affirmer que la diatomite repose sur la brèche andésitique ignée. Vers l'Est, le gisement est limité par un mur basaltique qui a favorisé sa conservation et au-delà duquel s'étendent les coulées boueuses recouvertes par les basaltes des plateaux.

L'étude des échantillons récoltés dans la nouvelle carrière et dans la diatomite litée de l'ancienne (P 13 et au-dessous) donne des résultats analogues résumés par les chiffres moyens suivants : Pinus (59 %), Picea (31 %); Abies (1 %); formes ne dépassant pas le début du Quaternaire (3,5 % :) Cupressinæ, Tsuga, Carya, Pterocarya; formes disparaissant à la fin du Pliocène (3 %) : Sciadopitys, Sequoïa, Taxodium, Nyssa; Betula, Alnus, Quercus, Ulmus, Fagus (au total 2 %); plantes herbacées 1 %.

Par la présence des formes tertiaires mais avec une fréquence relativement faible, ce spectre pollinique est semblable à ceux décrits dans les formations reuvériennes [(5), (6)], et il situe le dépôt de diatomite de Sainte-Reine à la fin du Pliocène.

L'association végétale conservée dans les échantillons P 2, 3, 4 et 12 est très différente : environ 50 % des grains de pollen correspondent à des plantes herbacées et parmi les arbres on compte : Pinus 36 %, Salix 35 %, Betula 29 %. Le refroidissement mis en évidence par la suppression des espèces d'arbres thermophiles et le développement des plantes herbacées (nombreuses Graminées) fait immédiatement suite au dépôt de la diatomite reuvérienne et se place logiquement à la période prétiglienne (5). Il est possible d'attribuer à l'action du gel la dislocation de la diatomite primitivement bien litée. L'abaissement de la température a dû s'accompagner d'une forte pluviosité ayant permis le transport d'éléments volumineux par des glaces (bloc de basalte dans la diatomite fragmentée) et provoqué la formation des coulées boueuses à partir de la brèche andésitique.

Les restes d'organismes siliceux varient en même temps que les grains de pollens conservés dans la diatomite : dans la roche litée abondent les formes centriques et les gros spicules de Spongiaires; ceux-ci sont rares et plus petits dans l'échantillon P 12, disparaissent dans la diatomite ligniteuse, en même temps, les formes pennées deviennent prépondérantes; les Chrysomonadines sont de plus en plus nombreuses et l'augmentation du nombre des Phytolitaires accompagne le développement des plantes herbacées. La multiplication des kystes de Flagellés paraît manifester la tendance à l'assèchement (7).

La forme, la localisation du gisement et la nature des dépôts peuvent s'expliquer en admettant que le lac à diatomite a occupé primitivement un cratère d'explosion ouvert dans la brèche andésitique. Les eaux riches en silice auraient favorisé le développement des Spongiaires et des Diatomées, la concentration en sels dissous d'origine hydrothermale pouvant expliquer une certaine convergence de forme avec les populations marines [(8), 1902, p. 55 et 1903, p. 131]. Localement, les lessivages des sols de forêts voisines auraient enrichi le milieu en matières organiques (zones grises et noires). Enfin, sous un climat froid et humide, la dépression n'aurait plus été occupée que par un marécage d'eau noire à Diatomées et Flagellés enkystés.

Situées sur le complexe central lui-même, sans sédiments interposés, les diatomites de Sainte-Reine témoignent de l'âge très récent du volcan andésitique, de même que des « coulées boueuses » qui ont exigé pour prendre naissance des pentes abruptes et la pluviosité du Prétiglien.

Cette glaciation prétiglienne soupçonnée par les auteurs cantaliens (9), était postulée par les découvertes de M. J. Jung (10) au barrage de Bort-les-Orgues, où s'observe une glaciation de vallées bien antérieure à la glaciation récente des plateaux.

Grâce aux recherches nouvelles, notamment à l'analyse pollinique aux résultats plus précis que ceux basés sur la macroflore ([11]), on peut envisager désormais de la manière suivante les grandes étapes de l'édification du massif volcanique du Cantal.

Quaternaire récent : Glaciation des vallées; Creusement des vallées; Glaciation des plateaux.

Villafranchien supérieur : Basalte des planèzes.

Villafranchien inférieur (Tiglien) : Dépôts à végétaux de Joursac ([12]).

Début du Quaternaire (Prétiglien) : Glaciation et coulées boueuses; Diatomite de Sainte-Reine, niveau supérieur.

Pliocène final : Reuvérien : Édification du volcan andésitique; Diatomite de Sainte-Reine, niveau inférieur.

Pontien à faune de Pikermi ([13]) : Deuxièmes éruptions (trachytiques); Faune du Puy Courny et de Joursac.

Vindobonien final (Vallésien) : Premières éruptions (basaltiques); Faune de Pont-de-Gail ([14]).

Les derniers remaniements des émissions andésitiques du Cantal (dépôts à végétaux de Joursac) seraient donc contemporains des premières manifestations volcaniques du Mont-Dore, attribuées au Villafranchien ([15]). Les études récentes des Mammifères ([14]) ne confirment pas l'assimilation proposée [([5]), p. 23] des niveaux de Pont-de-Gail et de Brunssum.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) Séguy, 1895; *Voir* Lauby, *Essai de bibliographie analytique*, 1910.
([2]) J. Pages-Allary, *C. R. Congrès A. F. A. S.*, Angers, 1, 1903, p. 127.
([3]) J. Pages-Allary, A. Lauby et Rhodes, *Rev. Haute-Auvergne*, 22, 1905, p. 125.
([4]) M. Boule, *Bull. Serv. Carte géol. France*, n° 98, 1903, p. 51.
([5]) W. Zagwijn, *Fortschr. geol. Rheinld. Westf. Krefeld*, 4, 1959, p. 5-26.
([6]) G. von der Brelie, *Ibid.*, 1959, p. 27-54.
([7]) Westkuste, 2, n°s 2/3, Kiel, 1940.
([8]) J. Héribaud, *Les Diatomées fossiles d'Auvergne*, 1893, 1902, 1903, 1908.
([9]) Y. Boisse de Black, *Les glaciations de l'Auvergne*, 1951.
([10]) J. Jung, *Mém. Expl. carte géol. de France*, 1946.
([11]) H. Elhai, P. Grangeon et A. Rudel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4700.
([12]) S. Durand et R. Rey, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2692.
([13]) M. Boule, *Bull. Serv. Carte géol. France*, n° 54, 1896, p. 213.
([14]) R. Rey, *Coll. Néogène méditerranéen*, Barcelone, 1961 (sous presse).
([15]) A. Rudel et H. Elhai, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2093.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

TECTONIQUE. — *Remarques préliminaires sur l'allure des plis hercyniens en Galice orientale.* Note de M. **Philippe Matte**, transmise par M. Pierre Pruvost.

On sait depuis Barrois (1) que les structures hercyniennes dessinent dans le Nord-Ouest de l'Espagne un arc à convexité Sud-Ouest. Cependant, si la zone cantabrique, étudiée depuis longtemps grâce à l'abondance des fossiles et la variété des faciès, est relativement bien connue au point de vue stratigraphique et tectonique [(2), (3)] il n'en est pas de même des terrains sédimentaires qui s'étendent plus à l'Ouest jusqu'à la limite de la Galice occidentale cristalline. En effet, ce domaine, qui correspond aux zones cantabro-ibérique et galaïco-castillanne orientale définies par F. Lotze (4), comprend d'épaisses séries cambro-siluriennes monotones, schisteuses ou schisto-gréseuses très pauvres en fossiles, dont la cartographie est par conséquent difficile.

Cette zone, qu'on peut nommer asturo-galicienne est caractérisée par l'absence des terrains dévoniens par ailleurs bien représentés dans la zone cantabrique. Au point de vue structural, on peut y distinguer deux régions (*fig.* 1) :

— une à l'Est où affleure une série très épaisse et complète, allant de l'Infracambrien schisteux jusqu'au Silurien, affectée de déformations de grand rayon de courbure et que nous nommerons domaine des bombements;

— une autre à l'Ouest intensément plissée, dont la partie occidentale est caractérisée par le faciès porphyroïde de l'Infracambrien et la lacune d'une grande partie du Cambrien (5) et qu'on peut nommer domaine asturogalicien plissé.

Cette Note se propose de donner un aperçu des principaux types de plissement caractérisant ce dernier domaine dont l'étude tectonique peut désormais être entreprise grâce aux remarquables travaux de F. Lotze et de ses élèves sur la stratigraphie du Cambrien de cette région [(1), (9), (10), (11)].

1. Style des plis. — La zone asturo-galicienne est affectée par des plis de style différent, parfois superposés, intéressant aussi bien les terrains sédimentaires que métamorphiques.

On observe deux types fondamentaux de plis correspondant parfois à des directions différentes et qui chacun s'accompagnent de schistosité et de linéation.

Des plis V à plan axial subvertical ou très redressé, orthorhombiques ou monocliniques légèrement déversés, accompagnés d'une schistosité bien marquée, souvent en éventail (à l'échelle centimétrique ou décimétrique, ils passent souvent dans les schistes à des plis en chevron).

Des plis H à plan axial subhorizontal. Ce sont des plis isoclinaux beaucoup plus souples que les précédents. L'allongement selon l'axe *a* et l'étirement

des flancs est beaucoup plus marqué. La schistosité, très fine, toujours parallèle au plan axial est difficilement discernable de la stratification sauf dans les zones de charnière.

En de nombreux points, il est possible de montrer que les plis V sont postérieurs aux plis H. En particulier dans la Sierra de Caurel au Nord-Est de Montforte de Lemos (Lugo) les plis V de direction Nord-Ouest - Sud-Est déforment des linéations H de direction Est-Ouest. Sur la côte cantabrique

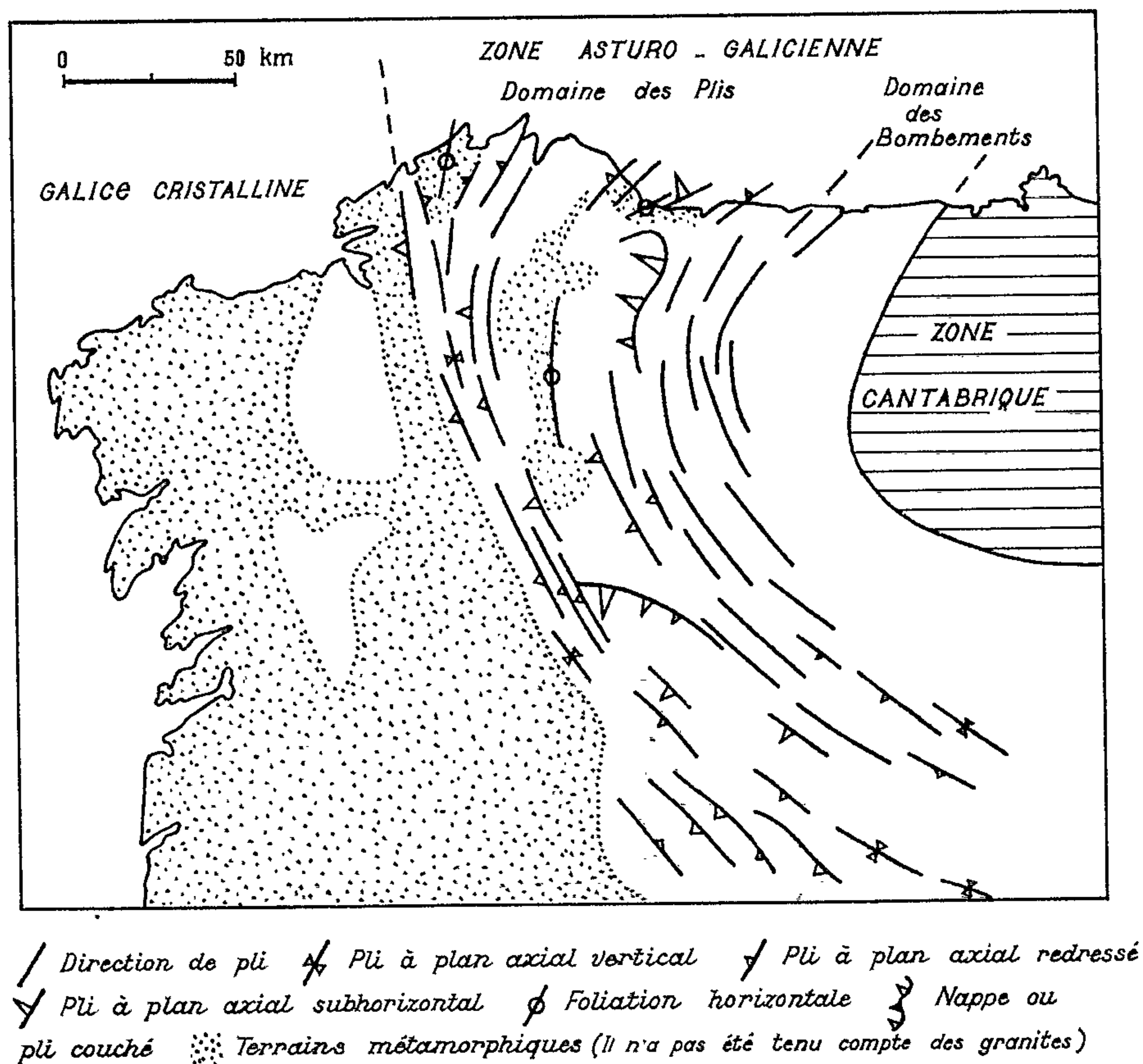


Fig. 1.

entre Foz et Ribadeo les plis V de direction Nord-Sud replissent les micas aplatis dans la schistosité des plis H. Cependant on ne peut exclure qu'en certains points il puisse y avoir passage d'un système à l'autre.

2. Allure et direction des structures. — *Les plis* V forment une virgation très nette. En effet leur direction qui arrive jusqu'à N 20° E sur la côte, dans la région de Vivero, passe à Nord-Sud puis à Nord-Ouest - Sud-Est au fur et à mesure qu'on va vers le Sud. Cette continuité est bien marquée par l'anticlinal de porphyroïde infracambrienne du Barquero qui se poursuit jusque dans la province de Zamora ([5]). Le déversement s'effectue vers l'intérieur de la virgation c'est-à-dire vers l'Est - Sud-Est dans la partie Nord et vers le Nord - Nord-Est dans la partie Sud.

Cependant on a parfois des structures en éventail comme dans la région du Cabo-Ortegal où les plis sont déversés au Sud-Est dans la partie Est et au Sud-Ouest dans la partie Ouest ([6]).

Les plis H : on ne les connaît bien pour l'instant que dans le Sud et dans le Nord de la Galice orientale où l'on trouve des plis couchés de grande envergure pouvant aller jusqu'à de véritables nappes.

Dans le Sud, les plis H sont bien caractéristiques dans la Sierra de Caurel au Nord-Est de Montforté de Lémos où ils ont une direction Est-Ouest. La structure qui en résulte est un grand pli couché vers le Nord dont le flanc inverse, horizontal, atteint plus de 8 km ([7]) et qui a été repris par des plis V de direction Nord-Ouest - Sud-Est.

Dans le Nord : c'est dans la région de Mondonedo (Lugo) qu'on trouve les structures les plus spectaculaires. Sanchez de la Torre ([8]) y avait déjà

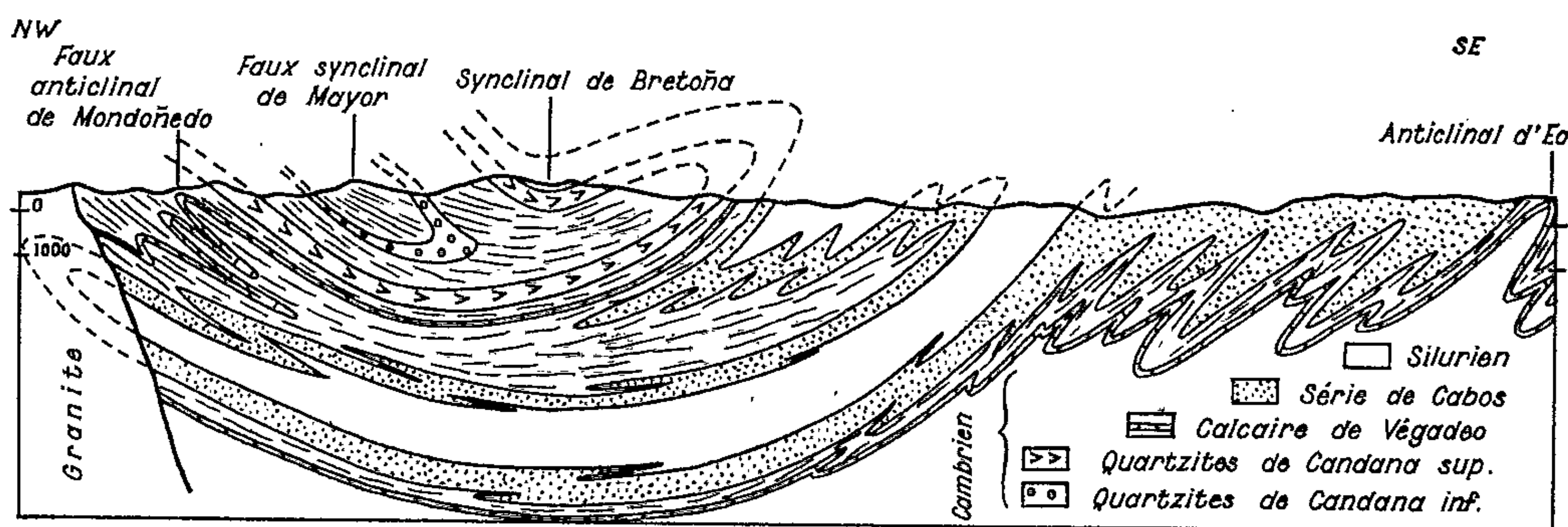


Fig. 2. — Coupe des structures de Mondonedo.

pressenti l'existence de déversements de grande amplitude mais il a fallu attendre l'excellente stratigraphie du Cambrien établie par R. Walter dans cette région ([9]) pour en connaître réellement l'importance : la structure de Mondonedo est une véritable nappe poussée vers l'Est - Nord-Est et dont le flanc inverse atteint plus de 20 km (*fig.* 2). Cette nappe a été ployée par la suite en synclinal si bien que le cœur, constitué par la partie tout à fait inférieure du Cambrien (quartzites de Cadana inférieurs), dessine actuellement une tête plongeante vers le Sud-Est. Ce sont ces mouvements « post-nappe » qui donnent l'impression que les structures subissent une rotation comme l'a figuré R. Walter sur son schéma structural ([9]) et que les déversements s'effectuent à la fois vers l'Est, le Nord et le Nord-Ouest. Cette interprétation est toutefois incompatible avec la fermeture périsynclinale de la tête plongeante vers le Nord-Est et l'allure de la schistosité qui dans le flanc normal de celle-ci est subhorizontale ou plonge très faiblement vers l'Ouest - Nord-Ouest.

Plus au Nord, sur la côte entre Foz et Ribadeo, on retrouve l'équivalent de ce style isoclinal dans la série structuralement inférieure à la nappe de Mondonedo, avec des directions N 60° E à Est-Ouest, correspondant aux plis B décrits par H. U. Nissen ([10]). Néanmoins cet auteur n'est pas

fixé sur le sens de déversement difficile à mettre en évidence car il s'agit de séries métamorphiques. Nous avons pu constater en certains points, grâce à l'usage des critères de polarité sédimentologiques que ce déversement s'effectuait vers le Sud à Sud-Est. Ces directions pourraient correspondre à l'amorce de la branche septentrionale de la virgation asturo-galicienne. Ce style isoclinal se poursuit dans la région de Lugo où les micachistes montrent une foliation, c'est-à-dire en l'occurrence une schistosité, subhorizontale qui correspond à des microplis déversés vers l'Est. (Cette conclusion n'est cependant valable que si le métamorphisme des micaschistes de Lugo n'est pas antégothlandien ce qui pour l'instant ne peut être encore exclu.)

On rencontre aussi des plis isoclinaux dans la série très métamorphique du Cabo-Ortegal où ils correspondent à une phase antérieure à celle qui a donné naissance à l'allure actuelle en éventail [6].

Notons que les plis H ne donnent pas de structure qu'on puisse suivre de façon continue du Nord au Sud de la Galice comme les plis V. Cependant on peut penser, si l'on admet la rotation septentrionale, que là encore les déversements se font vers le centre de l'arc de telle façon que dans le Sud et dans le Nord ils s'effectuent en sens opposé.

Conclusion. — Comme dans la chaîne cantabrique il existe un plissement complexe qui a affecté ici les roches depuis le cristallin profond jusqu'au Gothlandien.

Ici aussi on peut reconnaître au moins deux phases importantes, hercyniennes puisque les dépôts stéphaniens du bassin de Bierzo sont discordants sur ces structures. Nous n'avons envisagé que la tectonique souple compressive paroxysmale et négligé les déformations qui, étant ou antérieures ou postérieures à ces phases majeures, correspondent soit à une tectonique tangentielle minime, (bombements) soit à une phase de distension [formation de horst et de graben [11]], soit encore à des déformations mineures (joints, « knitterung », etc.).

En l'absence de dépôts qui permettraient de dater tous ces mouvements, nous nous efforcerons d'établir par l'étude microtectonique que nous avons entreprise, la succession relative de toutes ces déformations.

(1) Ch. Barrois, *Mém. Soc. géol. du Nord*, 2, nº 1, 1882, p. 1-630.
(2) P. Comte, *Mém. Inst. Géol. y Min. Esp.*, 9, 1959, p. 13-440.
(3) L. U. de Sitter, in *Some aspects of the Variscan fold belt*, Manchester University Press, 1961, p. 1-18.
(4) F. Lotze, *Geotekt. Forsch.*, 6, 1945, p. 79-92.
(5) I. Parga Pondal, Ph. Matte et R. Capdevila, *Introduction à la géologie de « l'Ollo de Sapo » (Not. y Com. Inst. Geol. y Min. Esp.)* (sous presse).
(6) E. Den Tex et D. E. Vogel, *Geol. Rundsch.*, 52, H. 1, 1963.
(7) Ph. Matte, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 243.
(8) L. Sanchez de la Torre, *El borde hercyniano en el NE de Galicia (Congrès d'Oviedo*, 1961) (sous presse).
(9) R. Walter, *N. Jb. Geol. Paleont.*, 117, GH. 1-3, 1963, p. 360-371.
(10) H. U. Nissen, *Diss.*, 303 S., 216 Abb., Münster, 1960.
(11) G. Dietrich, *Diss.*, Münster, 1962.

(Géologie structurale, Faculté des Sciences de Montpellier.)

TECTONIQUE. — *Tectonique tangentielle au Sud de Coutances (Manche).* Note de M. **Maurice-Jacques Graindor**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Chevauchements, dilacération et laminage des assises paléozoïques, au Sud de Coutances, dans les unités appelées synclinaux de Montmartin-sur-Mer et de Mesnil-Aubert.

Les phénomènes mécaniques affectant le socle armoricain relèvent d'une tectonique tangentielle extrêmement puissante qui a été analysée et décrite à propos du Cotentin, de la Zone Bocaine ou des collines de Normandie ([1]), description faisant apparaître un style tectonique général où les divers épisodes de compression du socle aboutissent à des chevauchements, voire à des charriages.

Un nouvel exemple significatif mérite de retenir l'attention : il concerne la région située au Sud de Coutances (Manche), entre la grano-diorite de Coutances et la Zone Bocaine, en bordure d'un fort important accident du socle. Les assises paléozoïques rencontrées se répartissent suivant deux bandes de terrains, l'une sensiblement Est-Ouest, du méridien de Canisy à la mer, l'autre de direction Nord-Est à Sud-Ouest, constituant respectivement les synclinaux de Montmartin-sur-Mer et de Mesnil-Aubert.

1. Aperçu stratigraphique. — *a. Assises de la bande septentrionale.* — Le cœur du synclinal de Montmartin est d'âge viséen, comme l'a établi G. Delépine ([2]), mais au Sud affleure une série rouge, dévonienne, selon de récentes déterminations micropaléontologiques ([3]). Entre les calcaires viséens et ce Dévonien existe une série gréseuse, dite des « grès du Robillard », n'affleurant que dans la partie occidentale du synclinal. En fait, ces grès disparaissent par laminage, vers l'Est, pour réapparaître plus loin comme je le dirai : un accident sépare le Carbonifère du Dévonien. Au Nord, également, un accident se place entre le Carbonifère et une série stratigraphique d'âge incertain, encore qu'elle ait toujours été rattachée à la série des schistes dévoniens de Hyenville : c'est la série que nous appellerons, ici, de Nicorps. La base de la série de Nicorps comporte un conglomérat pourpré. Vers l'Est, cette série disparaît par laminage et Bigot avait fort heureusement cartographié l'existence d'un contact anormal. Tout à fait à l'extrémité de la bande septentrionale des assises paléozoïques, sporadiquement on retrouve, en de mauvais affleurements, des roches paraissant appartenir à cette série de Nicorps.

Simultanément, et correspondant plus ou moins à la disparition de la précédente série, apparaissent, sur ce qui était jusqu'à présent considéré comme le flanc nord du synclinal de Montmartin, des quartzites souvent blancs qui ne sont point sans analogies pétrographiques avec ceux qui affleurent dans l'unité de Mesnil-Aubert. A. Bigot admettait l'existence

d'une bande de grès, dits de Montabot, qui, dans la Zone Bocaine, reposent sur le sommet du Cambrien et qui sont comparables aux quartzites décrits ici et affleurant entre Ouville et le Mesnil-Herman. Ces quartzites se poursuivent jusqu'à l'extrémité de la bande de terrains paléozoïques de Montmartin. Mais, située géométriquement sous les quartzites blancs, se trouve une série de schistes noirs et de grès sombres riches en micas détritiques que, pour la commodité de l'exposé, j'appellerai *série psammitique*. Celle-ci se poursuit jusqu'à Cerisy-la-Salle. Seules, des analogies de faciès pétrographique m'incitent à considérer cette série comme étant d'âge carbonifère, en particulier l'analogie de certains niveaux de ces grès avec ceux du Robillard. Enfin, vers l'extrémité de la bande se développe une série pourprée dont les schistes et les poudingues sont comparables à ceux de la bande des assises paléozoïques de Mesnil-Aubert.

b. Assises de la bande méridionale. — L'unité de Mesnil-Aubert, également composite, comprend trois niveaux dont un seul est paléontologiquement daté comme siegénien, les deux autres sont représentés par des grès quartzites, d'âge gédinnien douteux, et par des schistes et poudingues pourprés, pouvant être dévoniens.

2. Données tectoniques. — Si imprécises que soient encore souvent les attributions stratigraphiques dans ce qui précède, par contre les observations tectoniques permettent, dans des conditions d'affleurement relativement exceptionnelles, de décrire quelques coupes faisant ressortir les caractères généraux de la superposition en écailles des assises de la bande septentrionale des terrains paléozoïques entre Montmartin-sur-Mer et le Mesnil-Herman.

Une série de coupes nord-sud permet, en effet, d'établir les faits suivants : la série psammitique appartient à un synclinal déversé vers le Sud, dont les deux flancs étaient observables dans le bourg de Cerisy-la-Salle avant la reconstruction de celui-ci. En outre, le fond de ce synclinal, dont l'axe se relève vers l'Est, chevauche la série rouge (schistes et poudingues) située au Sud; il est légèrement dysharmonique par rapport à cette dernière.

Dans une carrière à l'Ouest de ce bourg, on ne peut plus observer l'ensemble du synclinal de la série psammitique, mais par contre, on voit les quartzites, charriés sur les assises de cette série, en couper subhorizontalement les couches à pendage Nord de 40°.

En progressant d'Est en Ouest, il est facile de retrouver la superposition quartzites, série psammitique, série rouge. A l'Ouest de Montpinchon, on constate que les quartzites poussés sur la série psammitique ne la coupent plus que très obliquement.

La puissance des quartzites décroît vers l'Ouest; ils disparaissent lorsque la série de Nicorps recouvre le synclinal carbonifère déversé, dont le flanc nord a un pendage Nord de 40°.

Tout à l'Ouest, le Briovérien (moyen et supérieur), dilacéré en écailles, tend à chevaucher les calcaires viséens.

En revenant à l'Est de Cerisy-la-Salle, on ne retrouve plus la série psammitique; par contre, on y observe les quartzites, décrochés et poussés vers le Sud sur la série rouge bien développée, et eux-mêmes chevauchés, soit par des éléments équivalents de la série de Nicorps, soit par le Briovérien. Tout à fait à l'Est, ils se pincent entre le poudingue de la série pourprée méridionale et le Briovérien.

Ce dernier présente parfois de très faibles pendages (25°), ce qui, dans une série toujours fortement redressée, constituerait, si besoin en était, un nouvel argument en faveur de l'interprétation envisagée.

Conclusion. — Sans préjuger des relations stratigraphiques initiales des diverses écailles formant la bande de terrains paléozoïques s'étendant au Sud de Coutances, entre Montmartin-sur-Mer et le Mesnil-Herman, au méridien de Canisy, on peut reconnaître au total l'existence d'au moins quatre écailles, pincées dans le Briovérien, qui sont, du Sud au Nord :

1° les schistes rouges dévoniens et la série pourprée méridionale;

2° le Carbonifère (grès du Robillard, calcaires viséens, et série psammitique);

3° les quartzites;

4° la série de Nicorps.

La relation de ces écailles avec les terrains paléozoïques de la bande méridionale paraît devoir s'établir entre les quartzites de Mesnil-Aubert et ceux de Montpinchon. Et à titre d'hypothèse de travail, on pourrait envisager que les quartzites de Mesnil-Aubert et ceux de Montpinchon ont une même patrie d'origine. De même, la série pourprée de Mesnil-Aubert et celle de Cerisy-la-Salle proviennent du même bassin de sédimentation, vraisemblablement d'âge dévonien comme les schistes de Hyenville.

Bien qu'il reste encore beaucoup à apprendre de l'étude de cette région, d'ores et déjà on peut affirmer, quelles que soient finalement les attributions stratigraphiques concernant, en particulier, les quartzites et la série de Nicorps, que le schéma structural de l'ensemble du Paléozoïque au Sud de Coutances correspond bien à la série des écailles décrites.

(1) M.-J. Graindor, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 8e série, 1, 1959, p. 555-566; *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 57, n° 262, 1961, 81 pages; *Ibid.*, 60, n° 273 (sous presse).

(2) G. Delépine, *Mém. Soc. Linn. Normandie*, 1930, 40 pages.

(3) J. Doubinger et J. Poncet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1004.

(Laboratoire de Géologie du Collège de France.)

TECTONIQUE. — *Sur deux dispositifs tectoniques remarquables dans les Cordillères bétiques à l'Ouest du Méridien de Malaga (Andalousie).* Note de MM. **Jean Didon** et **Yves Peyre**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Ce travail réunit quelques observations faites dans la partie occidentale des Cordillères bétiques, depuis Estepona jusqu'à Ronda (J. D.), entre El Burgo et le Rio Guadalhorce (J. D. et Y. P.) et depuis ce fleuve jusqu'à Colmenar (Y. P.). Elles mettent en évidence deux dispositifs tectoniques différents.

L'unité de Malaga est bien définie; rappelons qu'elle comporte :

— un Paléozoïque non métamorphique constitué de grès, de psammites, de schistes noirâtres où s'intercalent des niveaux calcaires dits « calizas alabeadas » [(1), (2)];

— un Permo-Trias à conglomérats à dragées, grès rouges accompagnés localement de dolomies et de marnes à gypse (3);

— une série condensée, représentée en quelques points seulement, montre différents niveaux du Jurassique, du Crétacé et de l'Éocène (3);

— l'Oligocène terminal débute par un conglomérat, suivi de marnes claires qui passent vers le haut à un Flysch (4).

1. Lambeaux en recouvrement sur l'Unité de Malaga. — 1° *A l'Est du Guadalhorce*, entre Riogordo et Alora, le Paléozoïque des monts de Malaga s'ennoie vers le Nord sous les sédiments qui occupent la zone de Colmenar. La coupe suivante (*fig.* 2) schématise les observations faites de part et d'autre de la route d'Antequera à Almogia, au Nord du Cortijo de la Dehesa :

A. A la base, l'Unité de Malaga (Mal).

B. Sur l'Oligocène de cette unité, reposent des masses parfois importantes d'un Calcaire argileux très fin, blanc bleuté, esquilleux, à Radiolaires, *Aptychus* et *Nannoconus* d'âge néocomien (au cours de ce travail, lorsque nous rencontrerons à nouveau cette formation caractéristique, nous la désignerons par les termes « Néocomien blanc esquilleux »). Au voisinage de la Dehesa, des calcaires bréchiques du Jurassique (J.), des « couches rouges » du Crétacé supérieur et de l'Éocène, des conglomérats à galets de Paléozoïque suivis d'alternances marno-gréseuses de l'Oligocène supérieur (Olig.) s'associent au « Néocomien blanc esquilleux ».

C. Une série supérieure montre suivant les points un complexe marneux à calcaires à silex et filaments, à plaquettes de microbrèches à *Aptychus*, des niveaux détritiques à *Globotruncana* du Sénonien, des passées de calcaire à *Microcodium*, des niveaux détritiques éocènes et un oligocène calcaire à Lépidocyclines.

D. Le complexe gréseux d'âge oligocène de la Loma de Rojas couronne l'édifice.

2° *Coupe au Sud-Est d'Alozaina* (*fig.* 3).

A. Unité de Malaga, avec son Paléozoïque (1) et sa couverture d'âge oligocène supérieur (2).

B. « Néocomien blanc esquilleux » et « couches rouges » du Crétacé supérieur du Cerro Blanco (3), suivis de marnes rougeâtres (4) d'âge éocène ?

C. Grès jaunâtres grossiers (5) et pélites argileuses brun rouge à lits calcaires finement gréseux (6). Oligocène probable.

— Marnes rouges et verdâtres à bancs calcaires conglomératiques à Assilines. Yprésien à Lutétien (7).

— Calcaires lités noirâtres à *Microcodium* (8), renfermant à la base des prismes d'Inocérames et des *Globotruncana*. Crétacé supérieur à Éocène. Ils forment la falaise qui porte le sommet dénommé Ardite.

— Marnes rosâtres à plaquettes calcaires microbréchiques à prismes d'Inocérames et *Globotruncana*. Sénonien, suivies de marnes rosées à rares plaquettes calcaires détritiques (9).

— Marnes blanches présentant quelques lits de silex et des galets roulés de dolomies. Crétacé moyen ? (10).

— Série marneuse à bancs de microbrèche à *Aptychus* et Bélemnites. Crétacé inférieur et Jurassique supérieur (11).

— Calcaires argileux gris clair en dalles, à lits de silex, montrant de nombreux « Filaments », associés à des marnes claires. Jurassique moyen (12).

— Calcaires argileux et marnes violacées à Ammonites où le Toarcien supérieur et le Pliensbachien ont été datés, (13).

Il apparaît très nettement ici une succession de trois unités : l'Unité de Malaga (A), en série normale; une « unité intermédiaire » (B) avec son « Néocomien blanc esquilleux » et ses « couches rouges », en série normale; une unité supérieure (unité d'Ardite), (C), renversée, redoublée au bord oriental et caractérisée par son Jurassique riche en marnes, ses bancs de microbrèche calcaire à *Aptychus*, son Crétacé supérieur détritique et son calcaire à *Microcodium*.

3° *Dans le recoin d'Estepona* ([5]), les unités de Camarote et d'Argüelles présentent un dispositif en berceau, sur le dos de l'Unité de Malaga, analogue à celui qui vient d'être décrit dans les environs d'Alozaina.

4° Les observations précédentes correspondent aux variations locales d'un même schéma. Sur l'Unité de Malaga, repose en série normale une « unité intermédiaire » caractérisée surtout par son « Néocomien blanc esquilleux ». Au-dessus, en série inverse, une troisième unité est bien représentée à Ardite, tandis que vers Colmenar, tout comme à Estepona, elle est plus ou moins laminée sous des unités plus élevées.

2. Dispositif observé au front des unités bétiques. — 1° *Entre Valle de Abdalagis et le Pantano Andrade*, on peut, le long de la limite septentrionale de l'Unité de Malaga, trouver des successions semblables à celles que nous avons relevées au voisinage de la Loma del Duende, du Sud-Est au Nord-Ouest :

A. Unité de Malaga, verticale et écaillée.

B. Une seconde série, verticale, comporte à la base des dolomies et calcaires massifs suivis de calcaires lités à silex (Jurassique); on observe ensuite une masse importante (150 m) de « Néocomien blanc esquilleux » à laquelle succèdent les « couches rouges » du Crétacé supérieur.

C. Une série marneuse, visible en contrebas de la route du Chorro à Ardales montre des bancs de calcaire conglomératique à *Aptychus*.

D. Au-delà, au Nord, en partie sous les eaux du lac de retenue on observe les « couches rouges » du Crétacé supérieur et le Flysch oligocène du Pénibétique.

2° *Dans l'Ouest des Cordillères bétiques*, au Sud-Ouest de Gaucin (*fig.* 4), l'Unité de Malaga (Mal.) plonge rapidement vers l'Ouest sous l'Unité de Camarote [complexe marneux à *Aptychus* (n), série calcaire liasique de l'Arroyo de Limas (¹)]. Par places, le Paléozoïque est frangé de minces écailles, témoins d'une « unité intermédiaire » (?) constituée de « Néocomien blanc esquilleux ». A l'Ouest, le Sénonien « couches rouges » et l'Oligocène du Pénibétique (Pen) plongent rapidement sous l'unité de Camarote. Ce dispositif « en éventail » se poursuit au Nord-Est de Gaucin jusqu'à la hauteur de Benadalid.

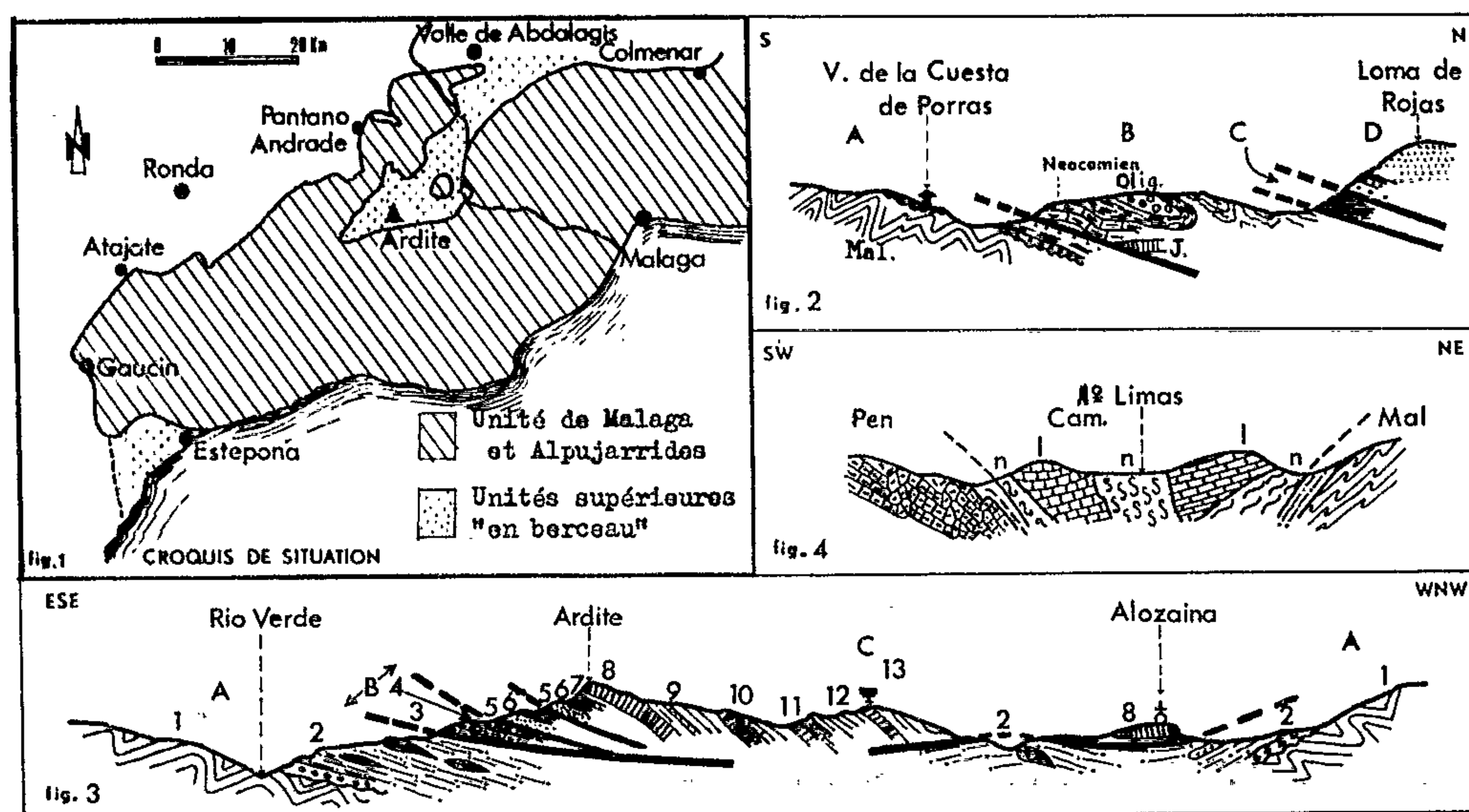


Fig. 1 à 4.

3° Ainsi, au front des unités bétiques, un dispositif tectonique homogène, « en éventail », a été observé; dans les deux secteurs étudiés nous avons trouvé, de l'intérieur vers l'extérieur de la chaîne :

A. l'Unité de Malaga qui disparaît en s'enfonçant à la verticale.

B. Une « unité intermédiaire » verticale, caractérisée par son « Néocomien blanc esquilleux »; elle est souvent très laminée.

C. Une unité, elle aussi verticale, dont l'élément le plus constant est le complexe marneux à *Aptychus*.

D. Vers l'extérieur, le Pénibétique complète l'éventail.

Cependant, entre le Pantano Andrade et Atajate (²), même si les unités décrites sont représentées ici ou là, il ne semble pas que le même dispositif tectonique ait été observé.

3. Conclusions. — Malgré le manque de continuité de nos observations, on est tenté de relier les deux dispositifs observés; les analogies relevées dans la composition des unités et la similitude des superpositions justifient une telle démarche. Nous proposons la coupe schématique suivante (*fig.* 5) :

Si l'on s'inspire du schéma structural dû à P. Fallot (⁷), les unités reposant sur la Nappe de Malaga devraient provenir de régions situées au Sud

de l'aire de dépôt de celle-ci. Dans cette hypothèse, les séries verticales coincées entre le front de cette nappe et le Pénibétique doivent être considérées comme des têtes plongeantes.

Une autre théorie a été émise par M. Durand Delga ([8]); les différentes unités des Cordillères bétiques se seraient mises en place grâce à des phénomènes de subduction dirigés vers une zone correspondant à la limite actuelle entre zones externes et zones internes. Dans cette hypothèse, les séries coincées entre l'Unité de Malaga et le Pénibétique, dans la « zone de subduction » correspondraient à des unités qui se seraient sédimentées dans une région elle-même située entre les zones internes et les zones externes. Notre coupe schématique (*fig.* 5), qui n'a qu'une valeur locale, s'accorderait beaucoup mieux avec cette seconde hypothèse.

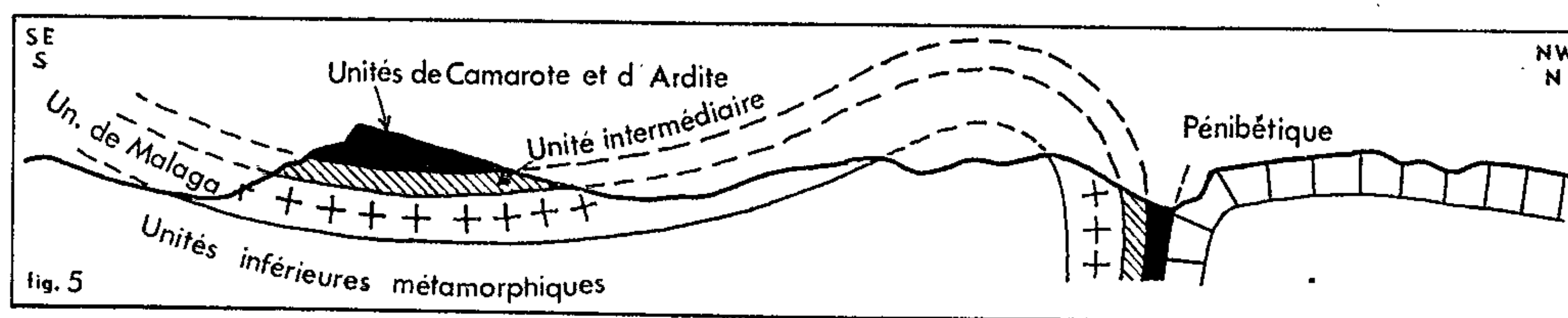


Fig. 5.

([1]) M. Blumenthal, *Geol. Rundschau*, Stuttgart, 24, 1933, p. 170-187.
([2]) F. Kockel, *Neues Jb. Geol. Paläontolog.*, Stuttgart, 6, 1958, p. 255-262.
([3]) J. Azéma, *Est. Geol.*, Madrid, 17, 1961, p. 131-160.
([4]) J. Didon, M. Durand Delga, J. M. Fontboté, Y. Peyre et J. Magné, *Not. y com. Inst. geol. min. Espana*, 61, p. 115-130.
([5]) J. Didon, *Livre Mém. Prof. Paul Fallot*, 1, 1962, p. 265-272.
([6]) St. Dürr, R. Hoeppener, P. Hoppe et F. Kockel, *Livre Mém. Prof. Paul Fallot*, 1, 1962, p. 209-227.
([7]) P. Fallot, *Est. Geol.*, Madrid, 8, 1948, p. 1-90.
([8]) M. Durand Delga, *Geol. Rundschau*, Stuttgart, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut National Agronomique.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Hématisation de silicate et halmyrolyse d'oolithes libres dans le troisième faciès du minerai de fer normand.* Note de M. **Georges Courty**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note (¹) sur les faciès du minerai normand, j'ai montré que leur répartition en horizons à succession uniforme, jointe à leur corrélation avec des modes de dépôt contrastés, prouve que le développement à certains niveaux d'un faciès silicaté ou oxydé a une origine sédimentologique et non diagénétique. Mais j'ai alors indiqué qu'entre le second faciès, à caractère oxydé, et le quatrième épisode, niveau terminal silicaté, s'interstratifie un troisième terme où les oolithes ont des enveloppes formées d'une association intime d'oligiste et de chlorite. Dans ces conditions, le problème se pose des rapports entre silicate et oxyde dans les oolithes de cet horizon.

Pour le résoudre, je prendrai pour exemple le gisement de Saint-Rémy où, par ailleurs, j'ai montré que la sidérite résulte de métasomatoses, soit d'oligiste dans le niveau oxydé (²), soit de chlorite dans l'épisode silicaté sommital (³) : la solution nous sera donnée par le troisième faciès, que je propose d'appeler « minerai taché », parce qu'il offre avec le terme correspondant de May d'étroites analogies texturales, du fait de phénomènes de « slumping » ou de lamination contournée.

A l'inverse de ce qu'on observe dans les oolithes de l'hématite sous-jacente, l'oligiste ici ne constitue pas des écailles homogènes (²), présentant sur la majeure partie d'une ellipse, sinon sur la totalité, une réelle continuité. Au lieu d'offrir des rubanements de composition alternée, correspondant à des récurrences de dépôt, les deux minéraux sont intimement enchevêtrés. L'oligiste forme des lamelles du même ordre de dimensions que les phyllites observées, en lumière transmise, dans les parties d'enveloppes riches en chlorite. Variables d'une oolithe à une autre, les proportions d'oxyde et de silicate sont variables surtout dans une même enveloppe, entre assises corticales voisines, et aussi entre assises internes et assises externes, ces dernières étant beaucoup plus riches en oligiste. Or, dans les assises encore proches du noyau, où les rapports des deux constituants offrent une particulière netteté, l'oxyde forme simplement des paquets de lamelles, isolés par un fond de silicate. Certes, en affectant une répartition préférentielle sur certains niveaux de l'enveloppe, ces agrégats ont tendance à se distribuer en séries elliptiques grossièrement conformes à la zonalité corticale. Mais au sein même des niveaux où s'établit cette répartition préférentielle, les paquets de lamelles constituent des suites fragmentaires d'agrégats discontinus; loin d'être jointifs, les amas d'oxyde décrivent, dans les assises internes, des lignes en pointillé. Dans ces niveaux riches en oligiste, mais dépourvus d'homogénéité véritable,

les densités d'agrégats oxydés sont, d'un point à un autre, constamment variables, et variables aussi sont les densités de lamelles qu'offrent les agrégats. Lorsque avec des assises plus externes, les agrégats d'oligiste, plus abondants, semblent devenir de plus en plus coalescents, la concentricité, comme on verra bientôt, s'oblitère en même temps de façon progressive. On n'observe plus de niveaux à répartition préférentielle, mais les discontinuités sont toujours nombreuses. L'enchevêtrement des deux substances est encore plus complexe et l'hétérogénéité de leur répartition plus accusée.

Il est singulier que l'orientation des lamelles soit variable tout comme leur densité. Si certaines lamelles sont tangentielles aux ellipses qui définissent la zonalité corticale, on est étonné du nombre de celles qui ont une direction quelconque par rapport à ces ellipses. Certains agrégats, formés par la réunion de plusieurs lamelles grossièrement tangentielles, ressemblent à de très courts segments d'ellipses; mais, à fort grossissement, la majorité des lamelles constitutives, légèrement divergentes, s'écartent de la direction tangentielle. Mais surtout, de très nombreux amas sont des groupements désordonnés de lamelles enchevêtrées en tout sens : on remarque souvent des sortes de gerbes où, à partir d'une intersection commune, des lamelles divergent dans plusieurs directions différentes, dont la plupart, sinon la totalité, sont éloignées d'une orientation tangentielle.

De la distribution préférentielle des agrégats sur certains niveaux de l'enveloppe, il ne résulte qu'une alternance fort approximative d'assises plus brillantes, à fortes densités de lamelles, et d'assises plus ternes, à prédominance silicatée.

Dans le détail, une grande hétérogénéité règne dans la répartition de l'oxyde, par rapport à la zonalité en écailles concentriques qui caractérise les oolithes.

Tout d'abord, si pour un secteur donné on observe, dans les assises internes, une récurrence floue d'auréoles brillantes et d'auréoles ternes, cette succession se révèle très fruste : des lamelles ou des agrégats de lamelles se placent toujours de façon aberrante dans les auréoles à prédominance silicatée. D'où, pour un secteur déterminé, un aspect imprécis et diffus des niveaux riches en oxyde. En second lieu, d'un secteur à un autre, la répartition en assises à forte et à faible densité de lamelles se modifie ou s'oblitère : les auréoles brillantes ou ternes n'assurent leur grossière individualisation que sur des segments restreints et discontinus d'ellipses. A l'échelle de tous les secteurs, on relève des interruptions brutales : des segments riches en oxyde relayent des auréoles riches en chlorite et des écailles essentiellement silicatées prolongent, sur la même assise, des segments chargés d'oligiste. En outre, ces zones présentent des renflements qui, en provoquant des interruptions ou des coalescences d'auréoles, ont pour effet de faire disparaître à tout moment la distribution en assises brillantes et assises ternes. Pour certains secteurs, et pour l'ensemble des assises externes, les auréoles brillantes s'anastomosent sans cesse par des amas d'oligiste. Ceux-ci, en formant des excroissances à direction radiale ou quelconque, recoupent les auréoles intermédiaires riches en silicate. A mesure qu'on se rapproche de la périphérie des enveloppes, le phénomène s'amplifie : avec la richesse rapidement croissante en oxyde des assises successives, il devient bientôt impossible de discerner des auréoles brillantes, et conjointement des anneaux ternes. On aboutit alors à une simple juxtaposition de petites plages fortement et faiblement réfléchissantes, avec

cloisonnement en tout sens des unes par les autres du fait d'anastomoses continuelles. Il n'apparaît plus qu'un réseau ténu et désordonné des deux constituants intimement mêlés, sans qu'intervienne entre eux une distribution préférentielle.

Ces faits montrent que *l'oxyde s'est développé après le dépôt de pellicules superposées constitutives d'enveloppes d'oolithes.* Corrélativement ces pellicules apparaissent comme *formées originellement de silicate.* Si la chlorite provenait, comme Bubenicek ([1]) l'envisage pour le minerai lorrain, d'une réduction diagénétique d'oxyde, le remplacement aurait conservé la substance initiale à l'état d'éléments d'une structure originelle en surfaces successives de dépôt : l'oxyde épargné subsisterait sous forme de fragments d'écailles homogènes, interrompues dans leur continuité par le minerai secondaire, mais sans que leur agencement intime en soit modifié. Telle est effectivement la structure observée dans la métasomatose par la sidérite d'oolithes oxydées ([2]). Or, c'est ici le silicate qui, dans les parties d'enveloppes pauvres en oxyde, offre des rubanements concentriques, et ceux-ci se trouvent d'autant plus perturbés que l'oligiste est plus abondant : les assises corticales riches en chlorite montrent des phyllites agencées en zonules successives et disposées tangentiellement à ces zonules; par contre, l'oblitération de la structure s'intensifie à mesure qu'avec des assises plus externes s'accentue la prolifération d'oxyde, et ceci ne laisse aucun doute sur le sens de la paragenèse.

Or la diagenèse, entendue *sensu stricto* comme évolution du sédiment une fois qu'il est isolé des eaux surnageantes, offre des valeurs négatives et progressivement décroissantes du potentiel d'oxydoréduction. Il est naturel d'écarter ce milieu, générateur de métasomatoses réductrices, comme cause d'une apparition secondaire d'oxyde. Il apparaît dès lors nécessaire d'attribuer pareil déséquilibre, qui affecte des enveloppes déjà constituées, mais qui relève de conditions oxydantes, *à une phase intermédiaire entre la formation des oolithes et leur inclusion dans la mésostase.* A l'appui d'une transformation d'oolithes libres on retiendra la richesse croissante en oxyde avec des assises plus externes : par contraste avec la pauvreté en oligiste de la mésostase ([1]), indice pour celle-ci de conditions plus réductrices de dépôt, elle témoigne d'une action centripète, exercée par les eaux marines sur les enveloppes à partir de leur périphérie. Enfin des écailles affectées par le remplacement peuvent être recoupées par la bordure des oolithes : si le remplacement est antérieur à une action de l'érosion, il est *a fortiori* antérieur à l'apparition de la mésostase. *Cette hématisation de silicate se rattache donc au stade sédimentologique compris entre le moment où les enveloppes étaient déjà constituées et celui où les oolithes étaient englobées dans leur mésostase.*

On peut envisager, du point de vue géochimique, le schéma suivant : relativement peu stable comme beaucoup de substances fraîchement déposées, le silicate, qui peut admettre jusqu'à une certaine limite le développement de fer trivalent dans son réseau par oxydation et substitution,

subirait au delà de cette limite un déséquilibre provoquant l'expulsion des cations ferriques en excès et leur individualisation sous forme d'oxyde. Géologiquement, on rapprochera une évolution d'oolithes libres et la phase de la diagenèse où le sédiment réagit non pas tant avec les fluides interstitiels qu'avec l'eau qui le surmonte : j'emploierai ici encore le terme d'*halmyrolyse* que j'ai déjà utilisé pour un certain type de sidéritisation ([3]), et que des auteurs ([5]) appliquent à cette phase de la diagenèse en la comparant à des processus d'altération.

([1]) G. Courty, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5495.
([2]) G. Courty, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2237.
([3]) G. Courty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 301.
([4]) L. Bubenicek, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 765.
([5]) F. J. Pettijohn, *Sedimentary rocks*, p. 648-649.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

MYCOLOGIE. — *Contribution à l'étude morphogénique de* Gliocladiopsis sagariensis *Saksena*. Note de M. **René Morquer** et Mme **Michèle Gayrard-Bousquet**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude comparée de la morphogénie du *Gliocladiopsis sagariensis* sur divers milieux naturels et synthétiques nous a permis de mettre en évidence la formation de l'appareil de multiplication (conidiophores et conidies) et de l'appareil de conservation (chlamydospores et sclérotes), puis de préciser le mode de nutrition encore mal connu de ce champignon.

Gliocladiopsis sagariensis est un saprophyte du sol indien (état de Madhya Pradesh), isolé et décrit par Saksena ([1]) comme un genre et une espèce nouvelle de Moniliales affine avec les *Gliocladium* [([2]), ([3])].

Nous avons recherché l'influence des facteurs externes et du métabolisme sur la croissance et la fructification du *Gliocladiopsis sagariensis*. Cette étude nous a conduit à préciser certains éléments nouveaux relatifs à la morphologie, à la multiplication, à la conservation et à la physiologie de cette nouvelle espèce.

A. Relativement à la fonction de multiplication, nous avons pu mettre en évidence, outre le type de conidiophore « en pinceau » (seule forme décrite par Saksena), l'existence d'un type de conidiophore en verticille; nous avons pu observer des verticilles simples et d'autres complexes. Cette forme verticillée est une forme de jeunesse. Les appareils conidiophores verticillés et pénicillés se succèdent respectivement dans le temps. Les rameaux ultimes des conidiophores se terminent par les phialides; elles sont fusiformes tendant vers un galbe cylindrique et mesurent entre 10 et 15 μ de longueur et 2 μ de largeur; elles sont groupées par 2 ou 3 à l'extrémité d'un rameau secondaire et insérées au même niveau. Leur extrémité distale bourgeonne des conidies; lorsque celles-ci ont atteint leur taille définitive, elles sont rejetées latéralement et une nouvelle ébauche de conidies se forme. Les conidies ne sont jamais disposées en chaînettes. La gélification précoce de l'exospore conidienne maintient les conidies coalescentes entre elles; leur accumulation détermine la formation d'une boule mucilagineuse qui grossit jusqu'à mesurer 20 à 60 μ de diamètre.

Les conidies du *Gliocladiopsis sagariensis* sont cylindriques, arrondies aux deux bouts; une cloison médiane et rectiligne partage la conidie en deux cellules égales; leur paroi externe est toujours lisse. Des mesures biométriques effectuées sur 200 spores révèlent que la longueur des spores oscille entre 11 et 20 μ, la largeur entre 1,5 et 3 μ. Le plus grand nombre de celles-ci mesurent 15×2 μ et 16×2 μ. Les mesures sont donc sensiblement inférieures à celles obtenues par Saksena et intermédiaires entre celles que Agnithothrudu ([4]) a signalées sur « cooked rice ».

La fructification du *Gliocladiopsis sagariensis* est tardive; elle débute sur la plupart des milieux vers le 15e jour de culture.

B. En ce qui concerne la fonction de conservation, Saksena [1] a souligné l'absence totale d'organes de conservation dans ce genre et cette espèce nouvelle. Or nous avons observé des chlamydospores et des sclérotes.

Les spores de conservation sont généralement sphériques, isolées ou groupées par 2 ou 3 ou bien alors réparties sans ordre, en amas; la disposition en chapelets a été maintes fois observée.

Leurs dimensions sont variables, elles mesurent de 10 à 30 μ de diamètre; leur paroi est épaisse de 3 μ; l'exospore est toujours lisse. Les chlamydospores apparaissent entre le 20e et le 30e jour de culture sur la plupart des milieux étudiés; elles se forment précocement vers le 10e jour, en milieu carencé ou mal assimilé; il en est de même en milieu liquide. Les très rares chlamydospores d'origine conidienne que nous avons pu observer sur de très vieilles cultures de trois mois sont toutes unicellulaires, ovales, à paroi peu épaisse et lisse.

Gliocladiopsis sagariensis produit, au bout d'un mois de culture de nombreux sclérotes, petites boules noirâtres de dimensions très variables comprises entre quelques dixièmes de millimètres de diamètre, particulièrement sur les décoctions de céréales, sur le moût de bière, sur milieu de Sabouraud.

C. Dans le cadre de leurs travaux, Saksena et Agnithothrudu n'ayant envisagé que la morphologie du *Gliocladiopsis sagariensis*, il nous a paru intéressant de rechercher l'influence de la nutrition sur la morphogénie de cette espèce. Pour juger si tel milieu étudié favorise un bon développement du champignon, nous avons adopté un double critère morphologique (mycélium dépourvu de morphose, sporogenèse normale et abondante) et pondéral pour mesurer la croissance végétative [5].

1. *Nutrition azotée.* — L'azote offert sous forme minérale est très bien assimilé par le *Gliocladiopsis sagariensis*. Le nitrate, le citrate et le tartrate d'ammonium favorisent une végétation mycélienne abondante puisque le poids sec au 13e jour de culture atteint respectivement 847, 944 et 1081 mg (pour une même teneur en azote de 20 et 850 mg de carbone sous forme de saccharose). Sur ces sels la conidiogenèse est précoce et active. Les nitrites sont toxiques pour ce champignon [6], *Gliocladiopsis sagariensis* assimile d'une manière préférentielle l'azote du nitrate de sodium; ce rendement est de 1319 mg.

Sur les acides mono-amino-dicarboxyliques, et en particulier sur l'acide aspartique, le développement mycélien est important : 1173 mg et la sporogenèse moyennement active vers le 20e jour de culture. Sur les amides, comme l'asparagine, le rendement est un peu inférieur à l'acide libre (1019 mg) et la production des conidies est faible et tardive. L'urée est une source d'azote active pour la croissance végétative (970 mg), et pour la conidiogenèse. *Gliocladiopsis sagariensis* produit un mycélium

abondant sur l'arginine 1202 mg; sur l'ornithine la récolte de mycélium sec n'atteint que 690 mg. La peptone de Chapoteaut constitue un bon aliment pour le *Gliocladiopsis sagariensis*, à rendement élevé 1046 mg, de plus la conidiogenèse est abondante. *Gliocladiopsis sagariensis* hydrolyse lentement et partiellement la gélatine.

Du point de vue quantitatif, la concentration optimale en azote pour le développement mycélien et la conidiogenèse est de 0,020 %. Les fortes concentrations en azote (supérieures à 0,2 %) inhibent totalement la sporogenèse.

2. *Nutrition carbonée.* — Dans l'ordre préférentiel, les meilleures sources de carbone sont le saccharose, le glucose, le fructose, à un degré moindre le xylose, le raffinose, puis le maltose. Sur le galactose, le champignon végète et sporule médiocrement. Il secrète une amylase active et dégrade lentement la cellulose.

Du point de vue quantitatif, une concentration en carbone supérieure à 2 % inhibe toute sporulation. La production des conidies est particulièrement active pour les concentrations de carbone allant de 800 à 1200 mg dans 100 cm^3 du milieu nutritif. Au-delà de cette limite, la végétation mycélienne est encore importante. Au-dessous de 200 mg la conidiogenèse devient rapidement déficitaire. La concentration en carbone reconnue optimale est de 1200 mg.

3. L'étude de l'influence de la concentration en ions H^+ offre une grande importance au sujet de la croissance des champignons [7]. En ce qui concerne le développement mycélien et la conidiogenèse de *Gliocladiopsis sagariensis*, nous avons pu préciser que l'optimum se situe aux environs de pH 5,5. La zone dystrophique acide se limite aux pH très acides de l'ordre de 2 à 3. La zone eutrophique est très étendue; le champignon tolère bien des pH voisins et supérieurs à la neutralité. De pH 7,4 jusqu'à pH 9, il développe des hyphes mycéliennes normales dont le poids sec atteint environ les 2/5 de la récolte maximale obtenue à pH 5,5; il n'y a donc pas de zone dystrophique alcaline.

4. *Biologie de la croissance.* — Pendant les six premiers jours la croissance initiale est très faible. Puis au-delà du 6e jour, la croissance mycélienne devient très rapide, et se ralentit vers le 14e jour; son optimum est atteint au 19e jour. Puis la courbe s'infléchit car il y a diminution de poids sec due à l'autolyse prédominante du mycélium. Au-delà du 22e jour, la courbe présente un palier, *Gliocladiopsis sagariensis* accumulant des réserves dans des chlamydospores.

D. Affinités. — L'étude de la formation des fructifications, du mode de production des conidies et de leur disposition montre que le genre *Gliocladiopsis* (*sagariensis*) présente des ressemblances avec la 2e orthogenèse du *Gliocladium* caractérisée par R. Morquer (1963) d'après sa

disposition verticillée prédominante et son bourgeonnement latéral des spores ([8]) et ([9]). Toutefois, la forme cylindrique et bicellulaire des conidies du *Gliocladiopsis*, qui s'oppose à la forme ovoïde et unicellulaire des conidies de *Gliocladium*, permet de reconnaître en *Gliocladiopsis* un genre nouveau proche du genre *Gliocladium*.

([1]) S. B. Saksena, *Mycologia*, 46, 1954, p. 660-666; *Indian Bot. Soc.*, 34, 1955, p. 262-298.

([2]) H. L. Barnett, *Illustrated genera of imperfect fungi*, Burgess Publishing Co., 1960.

([3]) J. Gilman, *A manual of soil fungi revised*, second edition, Iowa State University Press, 1959.

([4]) V. Agnithothrudu, *Trans. Brit. Myc. Sco.*, 42, Part. 4, 1959.

([5]) R. Morquer, *Recherches morphogéniques sur le* Dactylium macrosporum (*Thèse Doc.*, Fac. Sc. Paris, 1931).

([6]) Vincent W. Cochrane, *Physiology of fungi*, 1958.

([7]) L. E. Hawker, *Physiology of fungi*, University of London Press, 1950.

([8]) R. Morquer, G. Viala, Mlle J. Rouch, J. Fayret et Mlle G. Berger, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3874.

([9]) R. Morquer, G. Viala, Mlle J. Rouch, J. Fayret et Mlle G. Berge, *Bull. Sco. Myc. Fr.*, 79, 1963, p. 137-241.

(*Laboratoire de Cryptogamie-Pathologie végétale, Faculté des Sciences, allées J.-Guesde, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur le mécanisme de la tubérisation de la pomme de terre.* Note (*) de M. **Ricardo Tizio** ([1]), transmise par M. Roger Gautheret.

On a cru jusqu'à présent que la tubérisation de la pomme de terre résultait de l'action d'un facteur de nature hormonale produit dans des conditions déterminées de photopériodisme et de température. On sait à présent que diverses substances telles que les gibbérellines et un facteur radiculaire de nature encore inconnue jouent aussi un rôle essentiel dans le contrôle du phénomène. En s'appuyant sur ces nouveaux résultats, on expose dans la présente Note quelques idées sur le mécanisme possible de la tubérisation.

Des recherches entreprises pendant les dernières années semblent indiquer qu'un facteur synthétisé par les feuilles dans des conditions déterminées de photopériodisme et de température [Gregory ([5]), Went ([19]). Courduroux ([4])] contrôle la tubérisation de la pomme de terre. Ce facteur se forme aussi dans le tubercule-mère pendant la période d'incubation. Il semble être spécifique, doué de propriétés hormonales [Gregory ([5]), Ito et Kato ([7])] et circule au sein des tissus dans le sens basipète [Chapman ([2])]. D'autre part, il peut être transmis par greffage [Gregory ([5])] et par injection [Madec ([9])] à condition que sa concentration atteigne un niveau suffisant.

Certains travaux suggèrent que ce stimulus de tubérisation est doué de propriétés antiauxiniques ou inhibitrices, car il provoque l'arrêt de la croissance des tiges, des stolons et des racines [Chapman ([2])] et inhibe ou retarde en outre les phénomènes de rhizogenèse [Claver ([3]), Madec ([9])].

On a récemment démontré qu'un tel facteur, s'il existe, n'est pas le seul à contrôler le phénomène de tubérisation. On a, en effet, constaté que les gibbérellines et d'autres substances synthétisées par le système radiculaire de la plante jouent aussi un rôle essentiel [Tizio ([15]) à ([18])]. Ces substances inhibent quantitativement l'activité de l'hypothétique facteur de tubérisation en provoquant des retards plus ou moins importants de ce processus et, d'autre part, ils déterminent l'allongement des axes caulinaires ainsi que la néoformation et la croissance des stolons [Tizio ([18])] sur lesquels le stimulus de tubérisation exerce au contraire une action inhibitrice.

On sait, d'autre part, depuis longtemps que l'intensité de la synthèse des gibbérellines par les feuilles dépend de la longeur du jour [Lockhart ([8]), Okazawa ([12])]. Elle est faible en jours courts (inductifs pour la tubérisation) et beaucoup plus forte en jours longs (non inductifs). Enfin, les tubercules ayant germé avec un degré nul ou très faible d'incubation possèdent plus de gibbérellines que des tubercules prêts à tubériser [Okazawa ([12])].

Dans l'ensemble, on constate que toute une série de facteurs inductifs ou non, intervient activement dans le contrôle du phénomène de tubérisation. Les facteurs inductifs agissent d'une manière double : en provoquant

la synthèse de l'hypothétique facteur de tubérisation et en affaiblissant la production de gibbérellines; les facteurs non inductifs agissent par une augmentation substantielle de ces dernières.

Remarquons d'ailleurs que la synthèse du facteur de tubérisation reste hypothétique. Celui-ci n'a pu être isolé et identifié tandis que la présence et l'intervention des gibbérellines et leurs rapports avec les conditions inductives ou non sont indéniables [Okazawa (11), Tizio (17), (18)]. Toutefois, il faut également remarquer que l'hypothétique facteur de tubérisation semble agir comme un inhibiteur de croissance, peut-être de même nature que celui qu'on trouve à côté d'une des gibbérellines naturelles décelées dans les tissus de la plante [Okazawa (11), (12)].

Tenant compte du fait que des facteurs externes agissent sur l'élaboration des gibbérellines et de ce que celles-ci jouent un rôle essentiel dans la tubérisation, on peut se demander si l'hypothétique facteur de tubérisation ne serait pas un inhibiteur toujours présent dans les tissus et dont l'action dépendrait de la dose de gibbérellines et de facteurs contenus dans les racines.

Le fait que l'hypothétique facteur de tubérisation peut provoquer ce phénomène chez des plantes non induites en réalisant des greffes [Gregory (5)] ou des injections [Madec (9)] rend cette hypothèse douteuse. Il faut néanmoins remarquer que la technique de greffage sur boutures ou celle des injections déterminent, à la suite de la séparation brutale des apex foliaires, un arrêt de la production de gibbérellines par suite de la suppression de la croissance. On élimine de même l'influence qu'exerce le système radiculaire [Tizio (15) à (17)]. Mais ceci peut être compensé par l'application externe de gibbérellines [Tizio (18)]. Enfin, la disparition de ces sources de gibbérelline s'ajoute à l'effet inhibiteur que le facteur de tubérisation exerce à son tour sur la rhizogenèse des boutures [Madec (9)] et des segments de tiges cultivés *in vitro* [Claver (3)].

En fait, les bouture utilisées par Gregory se sont comportées comme les nôtres lorsqu'elles étaient dépourvues de racines [Tizio (15) à (17)] ou comme des fragments de tiges cultivés *in vitro* dont on avait inhibé le développement radiculaire [Tizio (15), (16)].

D'autres hypothèses peuvent être envisagées. La tubérisation pourrait être une réaction passive à l'égard de l'absence ou de la diminution, au-dessous d'une certaine limite, des facteurs d'allongement des organes (tiges et stolons), notamment des gibbérellines et l'apparition des substances inhibitrices ne serait qu'une conséquence de la formation des tubercules. Ce point de vue s'appuie sur plusieurs faits. D'abord, la suppression périodique des tubercules produits par la plante détermine un important prolongement (40 jours environ pour la variété Katahdin) du cycle végétatif [Sivori et coll. (14)], ce qui indique que la croissance des tubercules entraînerait la synthèse de substances inhibitrices qui raccourciraient le

cycle végétatif. On doit aussi faire remarquer que les apex destinés à être greffés sur les pieds de pomme de terre végétatifs [Gregory ([5])] et les jus de plantes induites capables de déclancher le phénomène de tubérisation [Madec ([9])], avaient été prélevés à partir de plantes qui étaient en état assez avancé de tubérisation.

Il reste à considérer la question de l'apparente spécificité du facteur de tubérisation. Celui-ci ne semble pas être synthétisé par les feuilles de la tomate ou de l'aubergine puisque le greffage de ces feuilles sur des pieds de pomme de terre [Madec et Perennec ([10]), Okazawa et Chapman ([13])] ne fournit pas de résultats. Or, à la suite des conclusions concernant les effets des gibbérellines, on peut imaginer que la tomate et l'aubergine peuvent donner, pendant leur croissance, de fortes doses de gibbérellines ou des types de ces substances qui seraient capables de déterminer un comportement analogue à celui des fragments cultivés *in vitro* en présence de doses assez élevées d'acide gibbérellique [Tizio ([17])]. Cette idée semble être renforcée par le fait que l'hypothétique facteur de tubérisation peut traverser un segment de tige dépourvu de bourgeon en développement actif, mais paraît incapable de franchir une zone de tige possédant une jeune feuille en voie de croissance. Les résultats s'expliquent alors par la production de gibberelline par la pousse feuillée. On peut d'ailleurs expliquer les résultats négatifs fournis par les greffes d'apex d'aubergine ou de tomate sur des tiges de pommes de terre en supposant que ces apex élaboreraient des inhibiteurs non spécifiques agissant par exemple à la manière de l'hydrazide maléique à fortes doses [Tizio ([15])].

Enfin, on ne doit pas écarter non plus la possibilité que la tubérisation puisse résulter de phénomènes d'antagonisme entre les différentes gibbérellines naturelles de la pomme de terre [Hayashi et coll. ([6])] comme semblent l'indiquer certains résultats [Tizio ([17])].

Dans l'ensemble, il n'existe pas de preuves cruciales de l'existence d'un facteur spécifique de tubérisation. Pour prouver cette existence, il faudrait parvenir à isoler l'hypothétique facteur et à préciser son comportement à l'aide de tests appropriés. Pour le moment, il semble que la tubérisation ne soit pas provoquée par un seul facteur spécifique mais résulte de l'action de plusieurs facteurs internes.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) Boursier du Conseil national de la Recherche Scientifique et Technique, Argentine.

([2]) H. W. CHAPMAM, *Physiol. Plant.*, 11, 1958, p. 215.
([3]) F. K. CLAVER, *Rev. Fac. Agron. La Plata* (Argentine), 32, 1956, p. 111.
([4]) J. C. COURDUROUX, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 106, 1959, p. 322.
([5]) L. E. GREGORY, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 281.
([6]) F. HAYASHI, S. BLUMENTHAL-GOLDSCHMIDT et L. RAPPAPORT, *Plant Phys.*, 37, 1962, p. 774.
([7]) H. ITO et T. KATO, *Tôhoku J. Agric. Res.*, 2, 1951, p. 1.
([8]) J. A. LOCKHART, *Plant Phys.*, 32, 1957, p. 204.
([9]) P. MADEC, *Ann. Physiol. Vég.*, 3, 1961, p. 209.

(10) P. MADEC et P. PERENNEC, *Europ. Potato J.*, 2, 1959, p. 22.
(11) Y. OKAZAWA, *Proc. Crop Sc. Soc. Japan*, 28, 1959, p. 129.
(12) Y. OKAZAWA, *Proc. Crop Sc. Soc. Japan*, 29, 1960, p. 121.
(13) Y. OKAZAWA et H. W. CHAPMAN, *Physiol. Plant.*, 16, 1963, p. 621.
(14) E. M. SIVORI et E. R. MONTALDI, R. TIZIO et F. K. CLAVER, *Rev. Fac. Agron. La Plata* (Argentine), 30, 1954, p. 163.
(15) R. TIZIO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6503.
(16) R. TIZIO, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 428.
(17) R. TIZIO, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1187.
(18) R. TIZIO, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1439.
(19) F. W. WENT, *The Experimental Control of Plant Growth*, *Chronica Botanica Waltham*, Mass, U. S. A., 1957.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La biosynthèse des stérols dans les cultures de tissus de Tabac. Mise en évidence de substances à marquage rapide et identification du squalène.* Note (*) de M. **Pierre Benveniste**, Mlle **Andrée Durr**, MM. **Léon Hirth** et **Guy Ourisson**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des marquages courts effectués avec de l'acétate de sodium 1-^{14}C ont permis de mettre en évidence des substances à marquage rapide différentes des phytostérols. L'une d'entre elles, qui n'a pu être pondéralement isolée, a été identifiée comme étant le squalène et un renouvellement rapide de cette dernière substance a pu être observé.

Dans une Note précédente, nous avons décrit l'identification de phytostérols dans les cultures de tissus de Tabac et montré que l'utilisation de l'acétate de sodium 1-^{14}C permettait de mettre en évidence plusieurs autres substances se marquant vite et dont il convenait de préciser la signification métabolique.

Les méthodes de culture, d'isolement et d'identification des produits sont les mêmes que celles que nous avons décrites précédemment [1].

Dans une première série d'expériences, on dispose les tissus de Tabac [six cultures de six semaines environ (0,8-1 g de poids sec)] sur un milieu liquide (30 ml) additionné de 50 μC d'acétate de sodium 1-^{14}C. Les extraits obtenus à partir des cultures lyophilisées [1] sont chromatographiés et l'on met en évidence quatre substances radioactives (*fig.* 1). Le tableau I consigne les activités de ces mêmes produits en fonction du temps de marquage.

Tableau I.

Temps de marquage	5 mn.	40 mn.	4 h.	12 h.	30 h.	12 h. [1]
Activité du produit I	6 300 [2]	13 100	20 000	3 000	0	33 000
Activité du produit II	6 000	18 000	140 000	165 000	100 000	13 000
Activité du produit III	0	Très faible	21 000	39 000	15 500	0
Poids total de phytostérols pour dix cultures (en mg)	1,31	1,83	1,44	1,80	1,42	–
Activité des phytostérols IV	0	Très faible	26 000	83 000	86 000	0
Activité du milieu après incubation [3] (%)	54	40	8	0,4	0	–

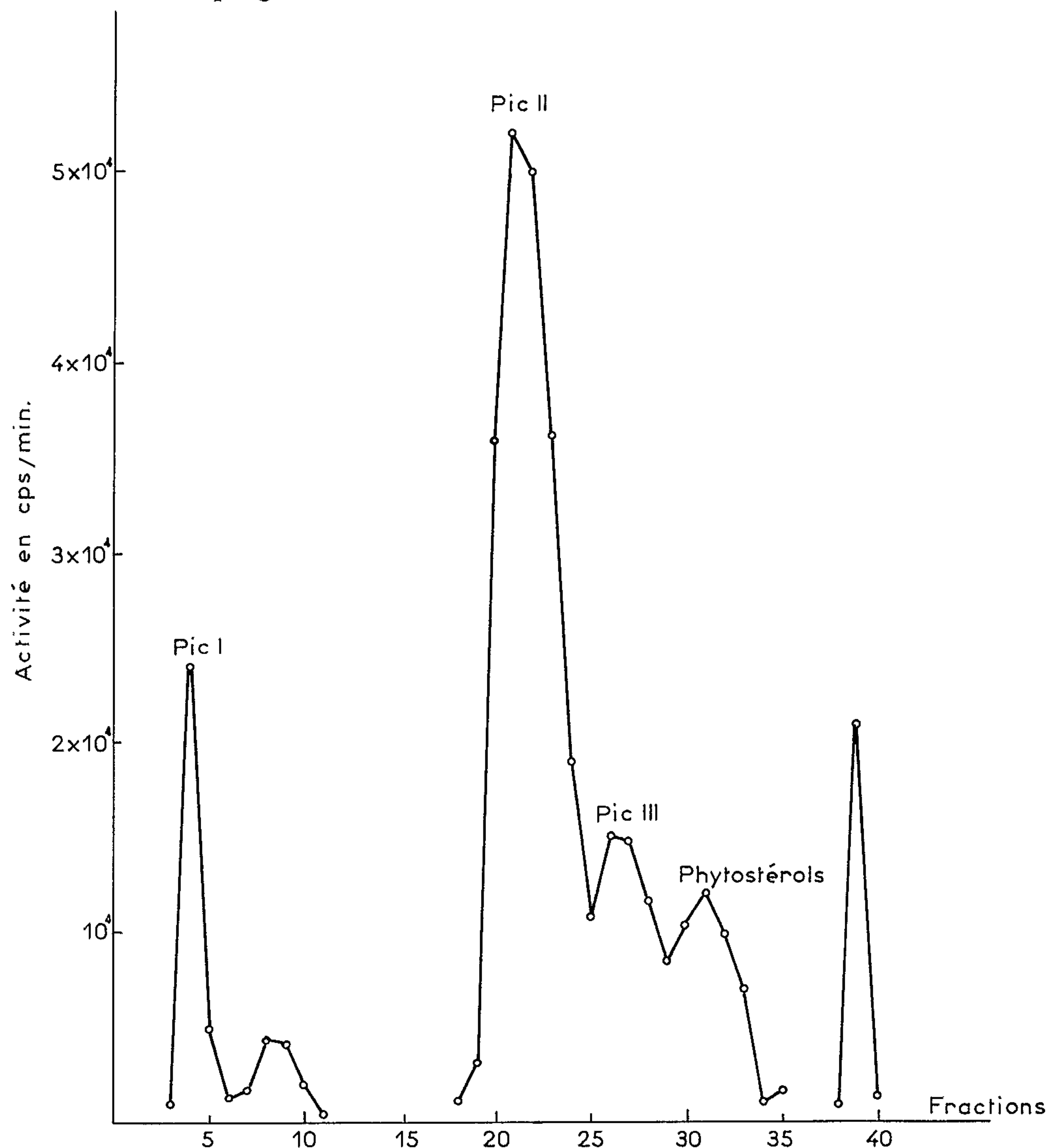
(1) Expérience effectuée en anaérobiose; une autre incubation de 4 h a donné des résultats identiques.

(2) En coups par minute et pour 1 mg de stérols isolés. Les activités indiquées correspondent à des substances en cours d'identification ; nous n'avons donc pas calculé des activités spécifiques. Pour rendre les résultats comparables nous avons cependant ramené les activités à 1 mg de phytostérols.

(3) L'activité du milieu après incubation a été évaluée en % de l'activité initiale.

On voit que :

a. Le produit I est marqué après 5 mn d'incubation et son activité diminue rapidement dès que la source d'acétate radioactif exogène est épuisée. En anaérobiose son activité reste constante quelle que soit la durée du marquage.



Courbe d'activité des produits isolés d'extraits de cultures de tissus de Tabac ayant subi une incubation de 4 h dans un milieu liquide additionné de 50 μC d'acétate de sodium 1-^{14}C.

b. Le produit II se marque également après 5 mn d'incubation. La concentration de ce produit dans les cultures de tissus de Tabac, déterminée grâce à une extraction effectuée sur une importante quantité de cultures (100 g de poids sec) est environ 10 à 15 fois plus faible que celle

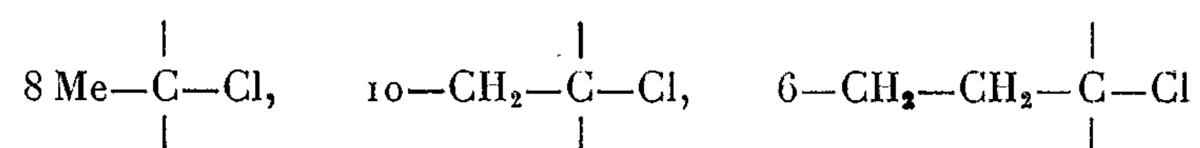
des phytostérols; l'activité spécifique du produit représenté par le pic II doit donc être considérable. Une étude préliminaire a montré que cette substance est chromatographiquement identique au lanostérol et qu'il s'agit probablement d'un triterpénoïde.

c. La substance III se trouve en concentration encore plus faible dans les cultures; elle donne, au bout de 5 mn, une coloration bleu vert avec le réactif de Liebermann-Burchard et en cela se différencie nettement des phytostérols qui réagissent au bout de 30 mn seulement.

d. Enfin le produit correspondant au pic IV a été identifié (1) aux phytostérols déjà décrits. On voit que ces derniers se marquent lentement et que leur biogenèse est aérobie.

Identification du produit I. — Au cours de la biogenèse du cholestérol les étapes conduisant de l'acide acétique au squalène sont anaérobies, alors que la formation de lanostérol à partir de squalène comprend des étapes aérobies (2). Le fait que l'activité du produit I reste plus ou moins constante quelle que soit la durée du marquage et qu'on obtienne une inhibition totale de la biogénèse des phytostérols quand on travaille en anaérobiose, montre que le produit I pourrait être le squalène. Dans le but d'isoler suffisamment de produit I pour le caractériser chimiquement, une extraction a été effectuée sur 100 g de cultures de tissus lyophilisés; comme il n'a pas été possible d'isoler une quantité de produit I décelable en chromatographie sur couche mince, la technique de l'entraînement a été utilisée. Une nouvelle expérience comportant un marquage court à l'acétate de sodium $1\text{-}^{14}C$ a été réalisée dans des conditions analogues à celles décrites plus haut. Un diagramme identique à celui de la figure 1 a été obtenu, du squalène a été ajouté aux fractions radioactives correspondant au pic I et une fraction aliquote a été chromatographiée sur couche mince dans des conditions permettant la séparation du squalène, et des hydrocarbures saturés et caroténoïdes (gel de silice Merck, cyclohexane pur, ou gel de silice imbibé de 5 % de NO_3Ag, cyclohexane 70, acétate d'éthyle 30).

Le squalène a été révélé par les vapeurs d'iode ou l'acide sulfurique; d'autre part, une émulsion photographique a été placée contre le chromatogramme. La tache obtenue sur l'émulsion est, d'une part, unique; d'autre part, elle est superposable au spot du squalène entraîneur sur le chromatogramme. Enfin du squalène (50 mg) a été ajouté à du produit I radioactif (100 000 c/mn), mais impondérable, en solution dans l'acétone; un courant de gaz chlorhydrique sec a été envoyé dans la solution acétonique refroidie à — 5°. Dans ces conditions, un dérivé, l'hexachlorure de squalène (3) a été obtenu (F 114-120°) et caractérisé par son spectre de RMN :



Après cinq recristallisations, l'activité spécifique de l'hexachlorure de squalène reste constante (510 c/mn.mg). Un échantillon de l'hexachlorure est également chromatographié sur couche mince et donne sur l'autoradiogramme un spot superposable à celui obtenu sur le chromatogramme par révélation avec l'acide sulfurique.

En l'absence de produit pondéralement isolable, les techniques utilisées permettent d'affirmer la présence, dans les fractions correspondant au pic de radioactivité I, d'un métabolite chromatographiquement et chimiquement identique au squalène.

Discussion. — Les expériences rapportées dans cette Note montrent :

a. que le squalène est présent dans les cultures de tissus de Tabac et que son métabolisme est rapide. Ce résultat est à rapprocher de ceux de H. J. Nicholas sur *Ocimum basilicum* (4) et de l'ensemble des travaux effectués sur les tissus animaux (5);

b. que le squalène apparaît comme un précurseur des phytostérols. Il serait intéressant de démontrer ce point de vue par une incorporation de squalène ^{14}C et par l'identification du lanostérol qui est pour les tissus animaux un intermédiaire entre le squalène et le cholestérol (5);

c. qu'une substance, appelée substance II, chromatographiquement identique au lanostérol et à activité spécifique considérable, est mise en évidence. L'identification et le métabolisme de cette dernière substance sont à l'étude.

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) P. Benveniste, L. Hirth et G. Ourisson, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5515.
(2) N. L. R. Bucher et K. Mc Garrahan, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 1.
(3) I. M. Heilbron, E. D. Kamm et W. M. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1631.
(4) H. J. Nicolas, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1485.
(5) K. Bloch, *Vitamins and Hormons*, 15, 1957, p. 119.

(Centre de Recherches nucléaires, Département des Applications biologiques, 2, rue du Lœss, Strasbourg-Cronenbourg.)

PHYSIOLOGIE. — *La dépense d'énergie minimale de deux Insectivores de Madagascar en hibernation profonde au cours de l'été boréal.* Note de M. **Gui. Hildwein**, présentée par M. Léon Binet.

Les capacités thermorégulatrices des Insectivores placentaires de Madagascar ont été peu étudiées jusqu'ici (Johansen, 1962) ([1]). Nous avons pu montrer [([2]), ([3])] que le Tenrec (*Centetes ecaudatus*) et l'Ériculis (*Setifer setosus*) présentent un cycle saisonnier de leur pouvoir thermorégulateur qui est maximal durant l'hiver boréal et minimal durant l'été; le Tenrec règle nettement moins bien sa température centrale que l'Ériculus.

La température ambiante de 15°C constitue pour les deux espèces une température critique : c'est à cette température que leur consommation d'oxygène a le plus tendance à baisser, entraînant une hypothermie marquée.

Kayser ([4]) a constaté que ces deux espèces hibernaient à cette température durant l'été boréal.

Poursuivant nos recherches sur la thermorégulation de ces animaux, nous avons pu observer leur hibernation à 15°C au cours des mois de juin, juillet et septembre. Les Tenrecs et Ériculus avaient été conservés de deux à six années consécutives à la température de 23°C d'octobre à fin avril, et à 15°C-19°C pendant les mois d'été. Ils sont éclairés pendant 12 h (8-20 h) par un tube fluorescent de 40 W placé à 1,50 m.

La consommation d'oxygène a été mesurée par la méthode du circuit ouvert comportant un analyseur continu d'oxygène; le débit d'air est de 8 l/h, la mesure étant faite à lumière constante.

Chez le Tenrec, dans deux cas sur onze, nous avons réussi à enregistrer simultanément la consommation d'oxygène et la température du côlon par sonde rectale à demeure. Dans les autres cas, il a fallu nous contenter de la mesure au thermomètre des températures initiale et finale. Seul ce dernier procédé a été employé chez l'Ériculus.

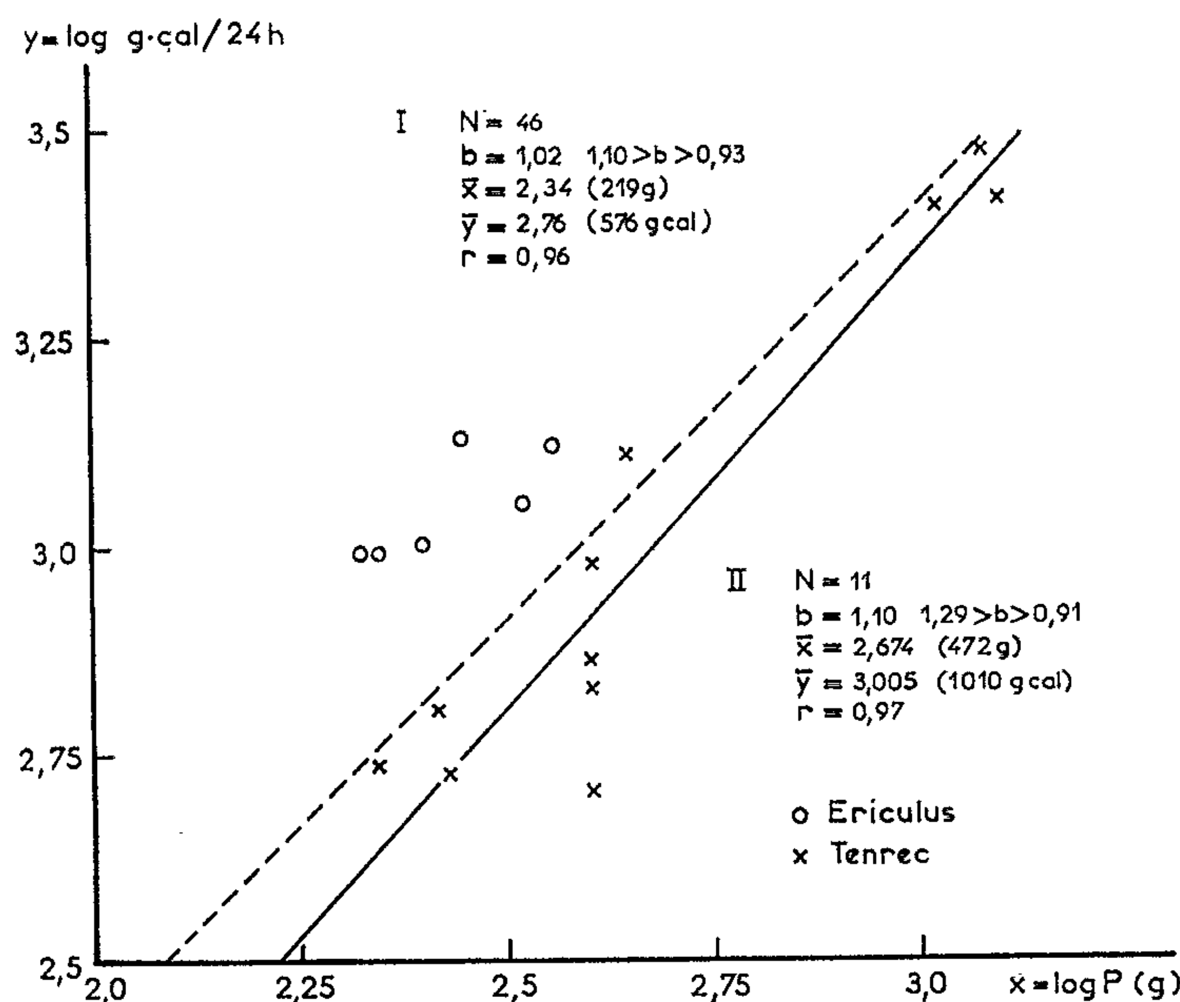
Nous avons porté nos résultats sur la figure 1. Il ressort de cette figure que la production moyenne de chaleur est de 1010 gcal pour un Tenrec moyen de 472 g. La quantité de chaleur produite a été calculée à l'aide du coefficient thermique de l'oxygène de 4,7.

Dans le cas de l'Éricalus, la calorification a été de 1163 gcal pour un animal de 275 g. Quand on ramène la production de chaleur au kilogramme de poids vif et à l'heure, on obtient pour le Tenrec 0,092 kcal/kg.h (± 0,019) et pour l'Ériculus 0,18 kcal/kg.h (± 0,022).

La valeur du Tenrec correspond à la valeur donnée par Kayser ([5]) pour la Marmotte, le Spermophile et le Loir étudiés à 11°C. Cette valeur est la moitié de celle trouvée par Kayser ([4]) pour le Tenrec. Chez l'Ériculus, il est plus difficile d'obtenir le sommeil hivernal que chez le Tenrec; pour

arriver à la production de chaleur minimale, il faut un séjour préalable de 24 h dans la cage à métabolisme, alors que chez le Tenrec un séjour de 6 h constitue le maximum pour arriver à ce résultat.

La calorification de l'Ériculus est nettement plus forte que celle du Tenrec (95 % de plus par kilogramme et par heure). Kayser (4) avait aussi vu que l'Ériculus a une production de chaleur à peu près double de celle du Tenrec : nos propres mesures confirment ce résultat, mais alors que Kayser trouvait 0,37 kcal/kg/h, nous trouvons seulement 0,18 kcal/kg.h. La température centrale des Tenrecs et des Ériculus au cours de ces mesures est en moyenne de 16°C.



Production de chaleur par 24 h et par animal
de Tenrecs et Ériculus de différents poids.

I. En pointillé : droite obtenue par Kayser sur l'ensemble des hibernants.
II. En trait plein : droite obtenue sur les Tenrecs.

Nous avons établi la relation log (cal/24 h)/log poids pour le Tenrec seulement, car lui seul présente une marge de poids suffisante; nous obtenons une droite de régression de pente 1,10 pour une marge de poids de 220 à 1220 g (*fig.* 1), à 15°C. Cette pente ne diffère pas significativement de celle que Kayser (6) a établie pour l'ensemble des hibernants de 5 à 6 000 g, dont les températures centrales vont de 2 à 31°C.

Dans nos expériences, les températures centrales extrêmes ne vont que de 15,3 à 16,5°C. Si l'on ramène la production de chaleur à une température uniforme de 10°C, la pente de la droite passe de 1,10 à 0,96, valeur qui ne diffère pas significativement de la première. Seules des recherches ultérieures pourront nous permettre d'éclaircir ce problème de la relation calorification-poids.

Conclusions. — 1° Nous avons pu donner la valeur de la dépense d'énergie en hibernation du Tenrec (0,092 kcal/kg.h) et de l'Ériculus (0,18 kcal/kg.h). La valeur obtenue pour le Tenrec correspond exactement à la calorification minimale d'hibernants typiques d'Europe; celle trouvée pour l'Ériculus est presque double et est semblable à celle du Hamster doré (Lyman) (7) et du Hamster d'Europe (Kayser) (8), espèces chez lesquelles l'hibernation est moins profonde.

2° Le cycle saisonnier de l'hibernation peut se conserver durant des années chez des animaux de l'hémisphère austral transférés en Europe.

3° Pour une température centrale constante, la calorification du Tenrec est directement proportionnelle au poids.

(1) K. Johansen, *Int. J. Biométéor.*, 6, 1962, p. 3-28.
(2) G. Hildwein, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 16 mai 1964.
(3) G. Hildwein, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 20 juin 1964.
(4) Ch. Kayser, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1873-1876.
(5) Ch. Kayser, *Ann. Physiol.*, 15, 1939, p. 1087-1219.
(6) Ch. Kayser, *Arch. Sc. Physiol.*, 18, 1964, p. 137-150.
(7) C. P. Lyman, *Physiol. Zool.*, 109, 1948, p. 55-78.
(8) Ch. Kayser, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 167-170.

(*Laboratoire de Physiologie*
de la Faculté de Médecine de Strasbourg).

PHYSIOLOGIE SENSORIELLE. — *La vision chromatique du Chat.* Note de Mme **Nicole Bonaventure**, présentée par M. Alfred Fessard.

A l'aide de méthodes de dressage, nous avons trouvé que le Chat était capable de distinguer, en tant que couleur, le rouge — et le rouge uniquement — des autres radiations spectrales, celles-ci n'étant pas discriminées entre elles. Nous pensons pouvoir affirmer que cette discrimination entre les grandes longueurs d'onde et le reste du spectre est fondée, non sur une dualité intrinsèque au système photopique, mais sur la banale dualité photopique-scotopique.

On sait que l'extrémité rouge du spectre n'est efficace que sur le système photopique. Nous l'avons vérifié chez le Chat en faisant varier parallèlement les conditions lumineuses de l'adaptation préalable et l'intensité des signaux chromatiques.

Technique. — La méthode de conditionnement instrumental que nous avons utilisée a été largement décrite antérieurement (1). Les quatre chats d'expérience nous avaient servi dans des expériences antérieures et ont tous présenté une certaine sensibilité au rouge.

On oppose entre elles les longueurs d'onde 625 et 505 mμ. Les animaux subissent une adaptation préalable d'une demi-heure, soit à l'obscurité totale pour les expériences qui ont lieu dans un environnement scotopique, soit à des éclairements correspondant à l'énergie lumineuse variable des signaux expérimentaux. Pour chaque condition expérimentale, et pour chaque animal, nous avons effectué une moyenne de 500 essais à raison de 30 par jour.

Résultats. — Ils sont consignés dans le tableau ci-dessous, et résumés dans la figure 1.

Adaptation préalable en lumière blanche (lux).	Luminance du signal rouge (nits).	Pourcentage de choix à la couleur.	Niveau d'adaptation.
0	1/1000	50	Scotopique
0	1,59	65,6	Mésopique
20	7,95	67,1	»
1000	17,50	79,7	Photopique
1000	425,40	84,2	»
1000	1909,80	Indéterminé	Éblouissement

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

1° Dans des conditions scotopiques d'adaptation et d'expérimentation, les animaux opèrent toujours leur choix au hasard, et jamais selon le chroma des signaux.

2° Dans des conditions mésopiques d'adaptation, on observe un choix du signal d'après sa couleur, significativement différent d'un choix au hasard.

3° Enfin, la vision du rouge s'améliore dans des conditions photopiques d'adaptation et d'expérimentation, mais seulement jusqu'à une certaine luminance de 2 000 nits environ, pour laquelle les chats sont éblouis et refusent alors de participer aux expériences.

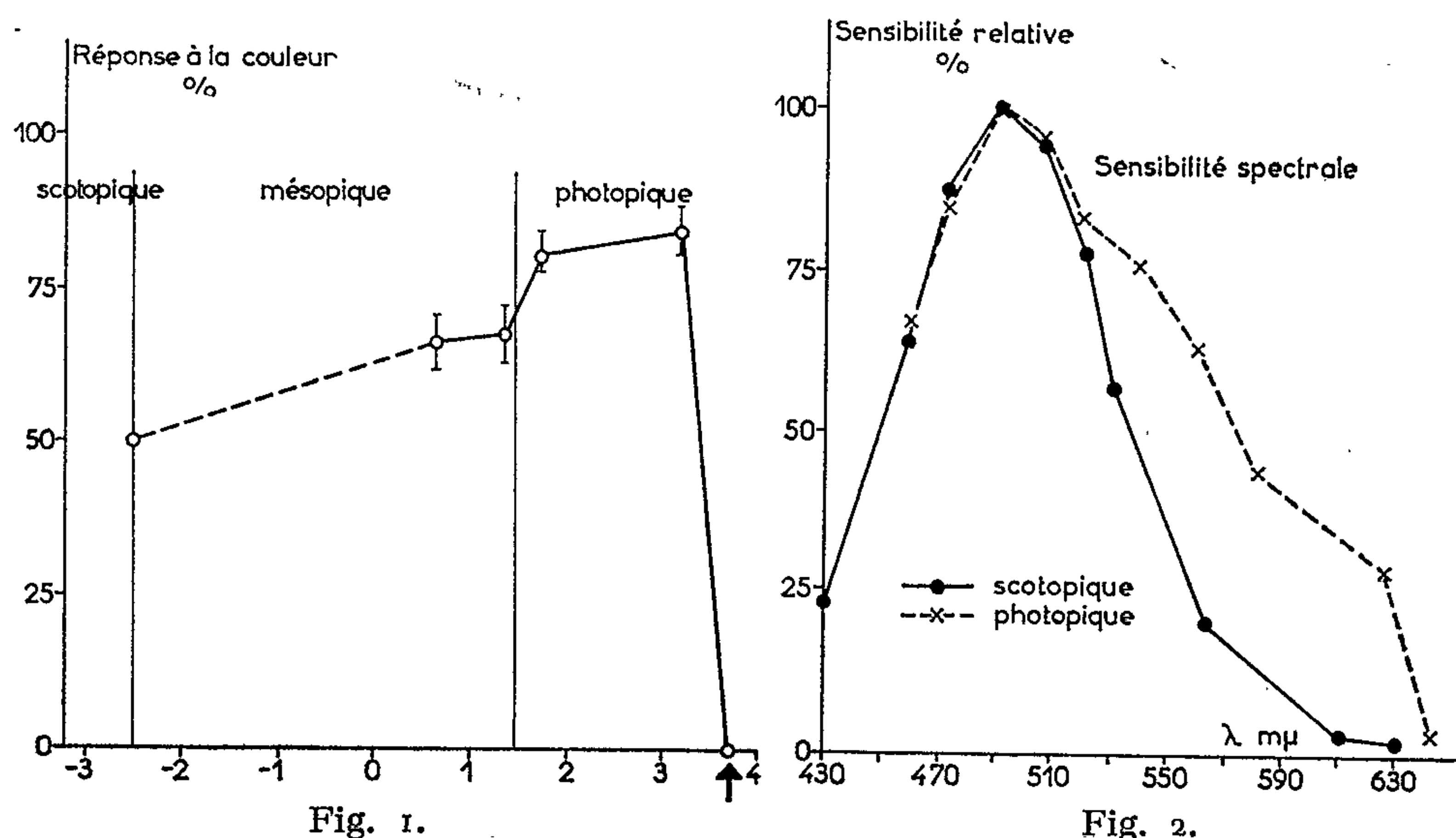


Fig. 1. — Discrimination de la couleur en fonction de l'illumination et de l'adaptation préalable.
En ordonnées, pourcentage de réponses correctes fondées sur la couleur.
En abscisses, logarithme de la luminance des signaux (échelle arbitraire); la flèche signale le niveau à partir duquel l'éblouissement empêche la performance.

Fig. 2. — Courbes de sensibilités spectrales scotopique et photopique (valeurs relatives).

Ces résultats apportent la preuve que la discrimination chromatique du Chat est effectivement liée à la stimulation des cônes rétiniens, comme c'est le cas chez les animaux doués d'une bonne vision des couleurs; mais à l'inverse de ces derniers, elle reste très rudimentaire et se limite à la perception des grandes longueurs d'onde.

Presque simultanément, viennent de paraître trois articles américains concernant la vision des couleurs chez le Chat : celui de Clayton (1963), de Sechzer et Brown (1964), de Mello et Peterson (1964) [(5), (6), (7)]. Ces auteurs utilisent des méthodes analogues aux nôtres, basées sur le conditionnement instrumental. Ils retrouvent nos propres résultats expérimentaux : le Chat serait capable de distinguer le rouge et l'orangé du gris et de toute une gamme de couleurs qui leur seraient opposées. A partir de ces résultats, ces auteurs concluent à une bonne vision des couleurs chez le Chat. Cette conclusion nous paraît abusive car notre étude, au contraire, nous a montré que cette vision chromatique se limitait exclusivement au domaine des grandes longueurs d'onde.

Pour essayer d'expliquer cette restriction de la perception chromatique, nous avons étudié la visibilité spectrale dans des conditions scotopiques et photopiques d'éclairement.

Sensibilité spectrale. — L'électrorétinographie classique de l'œil entier ne décèle pas de différence dans la forme des deux courbes, qui culminent toutes deux à 500 mμ ([2]). Par contre, l'électrorétinographie par stimulations lumineuses intermittentes met en évidence un décalage Purkinje ([3]). Ce décalage a été également observé sur des cellules ganglionnaires isolées ([4]). Il était intéressant de rechercher si un phénomène analogue pouvait être obtenu avec une méthode qui se fonde sur des observations de comportement, incompatibles avec l'emploi d'intensités aussi fortes que celles utilisées en électrorétinographie.

Notre étude a porté sur quatre chattes adultes. Dans les conditions scotopiques d'éclairement, les animaux sont adaptés primitivement une demi-heure à l'obscurité. Ils sont dressés à choisir le signal éclairé, dans une alternative lumière-obscurité; nous diminuons progressivement l'intensité du signal éclairé afin de rechercher la plus petite quantité d'énergie qui provoque encore une réaction de l'animal, et déterminer ainsi pour chaque longueur d'onde le seuil absolu de vision.

Le dressage photopique a lieu à la lumière vive. Dans ce cas, on oppose de la lumière blanche d'énergie constante à un stimulus coloré dont l'intensité lumineuse est variable. Les animaux sont dressés à choisir la plage la plus lumineuse; lorsque cet apprentissage est bien acquis, on diminue progressivement le rapport de brillance des deux signaux. Le Chat effectue 50 % d'erreurs, lorsque, pour lui, l'efficience lumineuse des deux plages est semblable. La courbe de sensibilité spectrale est tracée à partir de ces valeurs isophaniques de longueurs d'onde différentes.

Résultats. — En vision nocturne comme en vision diurne, le maximum de visibilité se situe à 490 mμ. Il semble donc qu'on n'observe pas de phénomène de Purkinje chez le Chat. Mais si nous comparons les deux courbes, en exprimant dans chaque cas la sensibilité relative en pourcentage du maximum, nous remarquons que leur aspect diffère du côté des grandes longueurs d'onde. On observe une extension et un relèvement de la sensibilité dans la région « jaune-orangé-rouge », quand on passe de la vision crépusculaire à la vision diurne (*fig.* 2).

Ce décalage atypique que nous avons obtenu constitue l'image incomplète d'un phénomène de Purkinje véritable qui ne peut se manifester que dans des conditions d'illumination particulièrement fortes.

Il nous apporte surtout une preuve supplémentaire de l'activité autonome des cônes dans la région des grandes longueurs d'onde. On l'explique aisément : cônes et bâtonnets convergent sur les mêmes bipolaires, mais les premiers sont 100 fois moins nombreux que les seconds, et ne sont pas groupés dans une fovéa; leur activité est donc masquée par celle des bâtonnets sur presque toute l'étendue du spectre visible; elle ne peut se manifester que dans la région des grandes longueurs d'onde, lorsque les bâtonnets ne sont plus stimulés, c'est-à-dire hors de la courbe d'absorption

de la rhodopsine. Cette autonomie de l'activité des cônes se manifeste, d'une part, par la vision chromatique du rouge et, d'autre part, par le relèvement de la sensibilité spectrale photopique dans cette région.

(1) N. Bonaventure, *Rev. Psychol. franç.*, 6, 1961, p. 1-10 et 7, 1962, p. 75-82.
(2) R. Granit, *Acta Physiol. scand.*, 5, 1943, p. 219-229.
(3) E. Dodt et Ch. Enroth, *Acta Physiol. scand.*, 30, 1954, p. 375-390.
(4) H. B. Barlow, R. Fitzhugh et S. W. Kuffler, *J. Physiol.*, 137, 1957, p. 327-337.
(5) K. N. Clayton, *Amer. Psychol.*, 18, 1963, p. 417.
(6) J. A. Sechzer et J. L. Brown, *Science*, 144, 1964, p. 427-429.
(7) N. K. Mello et N. J. Peterson, *J. Neurophysiol.*, 27, 1964, p. 323-333.

(Laboratoire de Psychophysiologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

BIOLOGIE. — *Comment caractériser le transit intestinal chez les guêpes sociales. Les conséquences biologiques.* Note de M. **Hubert Montagner**, présentée par M. Robert Courrier.

Il est étonnant que l'étude de la période biologique ait été aussi peu exploitée par les biologistes, alors qu'ils utilisent de plus en plus le marquage de leurs animaux au moyen de radioisotopes. La mesure exacte de cette caractéristique est pourtant un excellent moyen de rendre compte de la durée du transit intestinal, et par suite de l'économie de nourriture. On peut la considérer comme une indication indirecte des variations du métabolisme au cours de situations expérimentales diverses. C'est en particulier un bon critère pour caractériser l'économie de nourriture dans les sociétés d'insectes où les échanges trophallactiques jouent un rôle primordial [Göswald et Kloft (1), l'avaient d'ailleurs bien remarqué au cours de leurs travaux sur les fourmis]. Nous avons cherché à éclaircir la valeur que pouvait avoir la mesure de la période biologique chez les guêpes, en fonction des principales caractéristiques sociales.

Technique et méthodes de mesures. — Nous avons utilisé essentiellement un radioélément de transit, qui ne soit pas métabolisable chez les insectes : l'or colloïdal (^{198}Au). Sa période physique est de 2,7 jours; il émet un rayonnement γ de 0,411 MeV, facilement détectable au moyen d'un scintillomètre. A l'état de colloïde, l'or se mélange bien au miel et au candi, nourritures sucrées fournies à nos insectes.

Les travaux ont porté sur *Paravespula germanica* et *Paravespula vulgaris*. Les mesures ont été effectuées sous la même géométrie de détection (l'efficacité de détection étant de 15 % environ pour un insecte porté au contact de la tête sensible de l'appareil). Les résultats sont donnés en coups par seconde nets, après déduction du bruit de fond.

Les guêpes ont été nourries dans des cagettes du type dit « Liebefeld ». Puis, elles ont été isolées dans des cagettes identiques non contaminées où, en dehors du facteur étudié, les conditions expérimentales ont été maintenues constantes. Les excreta ont été recueillis par lavage des parois de ces dernières cagettes.

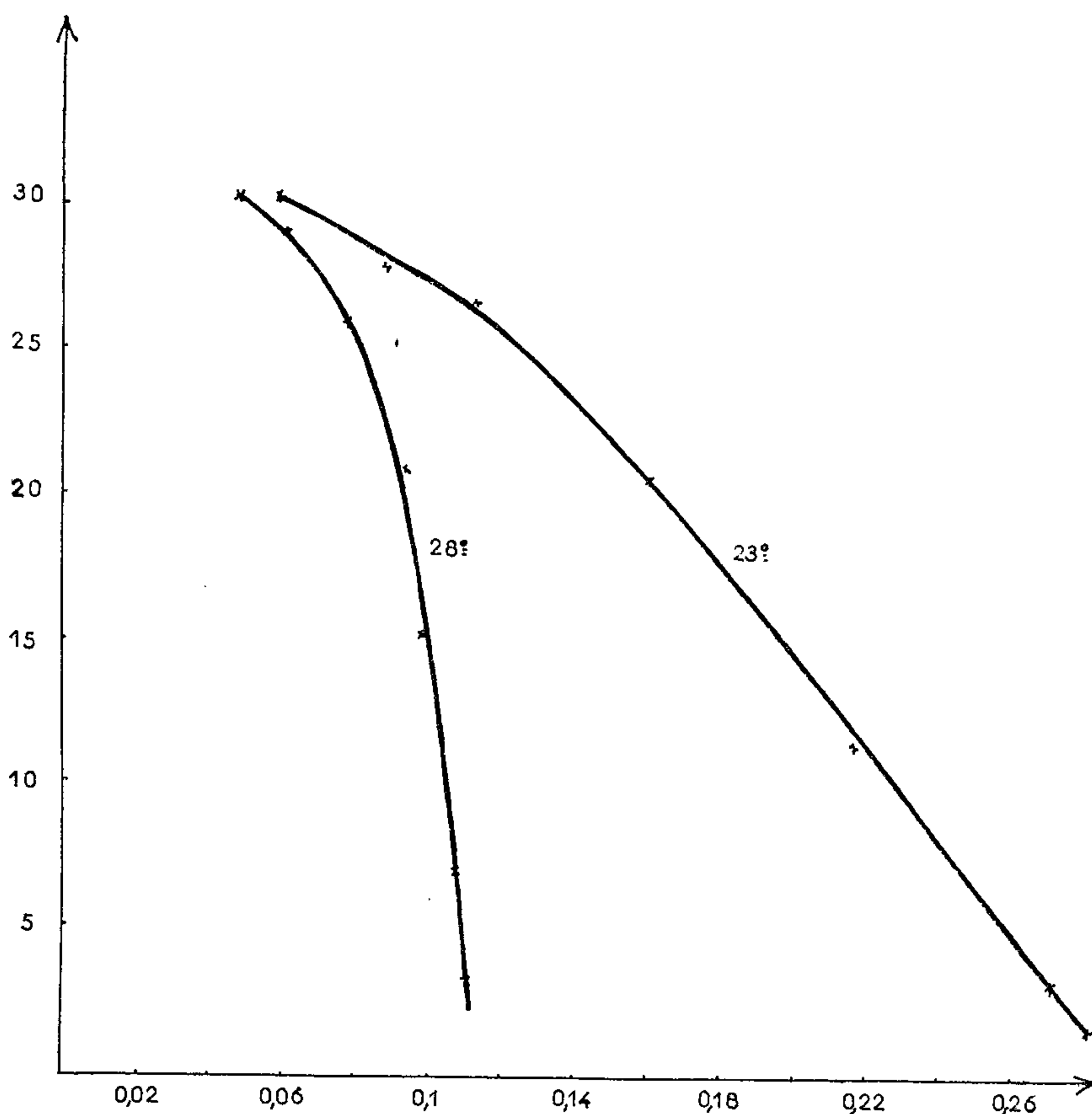
Nous avons utilisé deux méthodes pour rendre compte de la durée du transit intestinal :

— La mesure proprement dite de la période biologique (T_b) qui se déduit de la relation $1/T_b = (1/T_{eff}) - (1/T_{phys})$ (T_{eff}, période effectivement mesurée; T_{phys}, période physique).

— Le calcul du rapport radioactivité des excreta/radioactivité des insectes. Les mesures sont faites au même moment. Ce rapport a le mérite d'être indépendant de la période biologique proprement dite et d'éviter au maximum les variations individuelles. Sa mesure est rapide et peut

facilement être effectuée pendant un temps d'expériences donné, en fonction des conditions expérimentales testées.

RÉSULTATS. — 1° *Variations de la vitesse du transit intestinal en fonction du nombre d'individus et de la température.* — Gösswald et Kloft ([1]) ont montré que la période biologique était plus faible chez les fourmis isolées qu'à l'intérieur de groupements et parlent d'économie de nourriture pour les insectes groupés.



En ordonnées : Nombre d'ouvrières en présence.
En abscisses : Rapport radioactivité des excreta/radioactivité des insectes.
Durée des expériences : 24 h.

Nous avions fait également cette hypothèse chez les guêpes sociales. Nous avons voulu la vérifier systématiquement, en groupant les individus de plus en plus nombreux. La figure 1 donne pour chaque cagette le rapport radioactivité des excreta/radioactivité des insectes en fonction du nombre des individus en présence. Deux courbes sont données selon la température d'expérience (23 et 28°). Pour une durée d'expérience de 24 h, il apparaît que :

a. Le rapport est d'autant plus faible que les insectes sont plus nombreux. La rétention intestinale est d'emblée très bonne pour les groupements

d'au moins 30 individus, alors que le transit est beaucoup plus rapide pour ceux qui ne comportent que quelques unités.

b. Ce phénomène s'accentue pour une température nettement inférieure à la température sociale du nid, 23° contre 28° [la température biologique à l'intérieur du nid varie entre 29 et 31°, comme l'a montré Vuillaume ([2])].

Il n'est donc pas douteux que ces différences traduisent très bien la nécessité du groupement chez les insectes sociaux. La mauvaise rétention de la nourriture peut expliquer la forte mortalité des guêpes et de tout autre Hyménoptère social, lorsqu'ils sont isolés ou constitués en groupes de quelques unités ([3]). Une bonne rétention de la nourriture peut au contraire se rapporter à un effet de groupe qui s'avère très efficace.

2° *Variations de la période biologique dans le nid en place.* — A l'intérieur du groupement même, nous avons voulu sérier l'influence d'une bonne structuration sociale sur les variations de la période biologique. Pour cela, nous avons provoqué la formation de groupements « para-sociaux », comme nous l'expliquons par ailleurs ([3]).

Rappelons seulement que, dans un nid perturbé, l'adjonction d'un point chaud favorise à son voisinage et en dehors du nid la formation d'un groupe d'ouvrières, que nous avons qualifié de « para-social ».

Nous avons mesuré les périodes biologiques des ouvrières qui constituaient ces groupements « para-sociaux » ([2]), de celles qui avaient perdu tout contact social ([3]) et de celles qui avaient gardé des rapports avec le couvain et continuaient de l'approvisionner ([1]). Les résultats consignés dans le tableau I montrent bien que l'économie de nourriture est la mieux réalisée dans le groupe I qui a gardé la structuration sociale la plus proche de la normale. Au contraire, les ouvrières isolées montrent une rétention de nourriture très faible. Il se confirme donc que la mesure de la période biologique peut être un excellent critère pour juger des déficiences d'un insecte, et peut trouver son application dans la réalisation optimale d'un élevage.

TABLEAU I.

Variations de la période biologique en fonction de la structuration sociale.

Caractéristiques.	Période biologique (h).
10 ouvrières prises sur le couvain...........	35,6
10 ouvrières prises dans le groupement « para-social »	13,2
10 ouvrières sans aucun support social (errant sur le plancher de la ruche)	6,6

Notons que, selon les insectes, le critère de vitesse du transit intestinal se modifie. Aussi, faut-il bien connaître la biologie de base de l'animal

étudié pour appliquer cette méthode qui peut s'avérer riche d'enseignements si elle est exploitée systématiquement.

3° *Variations comparées des périodes biologiques des ouvrières et des mâles.* — Le tableau II donne le résumé des résultats obtenus avec les ouvrières et les mâles. S'il était logique de penser que les ouvrières avaient une meilleure rétention de nourriture, il est remarquable de constater qu'un groupement important de mâles ne montre pas une période biologique significativement supérieure à celle de mâles isolés ou en nombre restreint. Ils ne subissent donc pas l'influence du groupe comme les ouvrières. Nous avons déjà montré qu'ils subissaient peu de contacts dynamiques avec ces dernières et ne participaient que très peu, ou pas du tout, aux échanges trophallactiques, à moins de s'intercaler dans ceux des ouvrières [4]. Ces deux résultats convergent bien pour montrer le caractère réduit de la vie sociale chez les mâles dont les seules composantes véritables sont la recherche des régurgitations larvaires et l'accomplissement des fécondations.

TABLEAU II.

Comparaison des périodes biologiques des ouvrières et des mâles.

Caractéristiques.	Période biologique (h).
10 ouvrières	27,2
30 »	40,7
10 mâles	31
30 »	33,3

(1) K. Gösswald et W. Kloft, *Colloque sur l'emploi des radioisotopes et des rayonnements*, Athènes, 1963.

(2) M. Vuillaume, *Congrès intern. Zool.*, Washington, 1963.

(3) H. Montagner, *Psychol. Franç.*, séance du 1er mai 1964.

(4) H. Montagner, *Congr. intern. Entom.*, Londres, 1964.

(*Laboratoire de Psychophysiologie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

TÉRATOLOGIE. — *Modalités d'obtention expérimentale de monstres cyclopes par microchirurgie chez l'embryon de Poulet.* Note de M. **Jean Schowing**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'excision de l'encéphale antérieur ou de l'encéphale entier permet d'obtenir des monstres synophtalmes. Pratiquée à un stade précoce, cette intervention permet d'obtenir des cyclopes à un seul œil. Dans certaines expériences, le bourgeon frontal a été préservé, il n'empêche pas le rapprochement des deux ébauches oculaires.

En 1936 ([1]), Et. Wolff obtenait pour la première fois par irradiations localisées aux rayons X des embryons de Poulet cyclocéphales, caractérisés par l'absence de toute la partie saillante de la mandibule supérieure dérivée du bourgeon frontal. Les yeux se rapprochent du plan médian et leurs axes sont tournés vers l'avant.

A la suite de l'irradiation de la région prosencéphalique, les ébauches oculaires se rapprochent et se fusionnent par leurs bords. Ils se trouvent ainsi réunis dans une seule et même orbite. Selon l'étendue du territoire

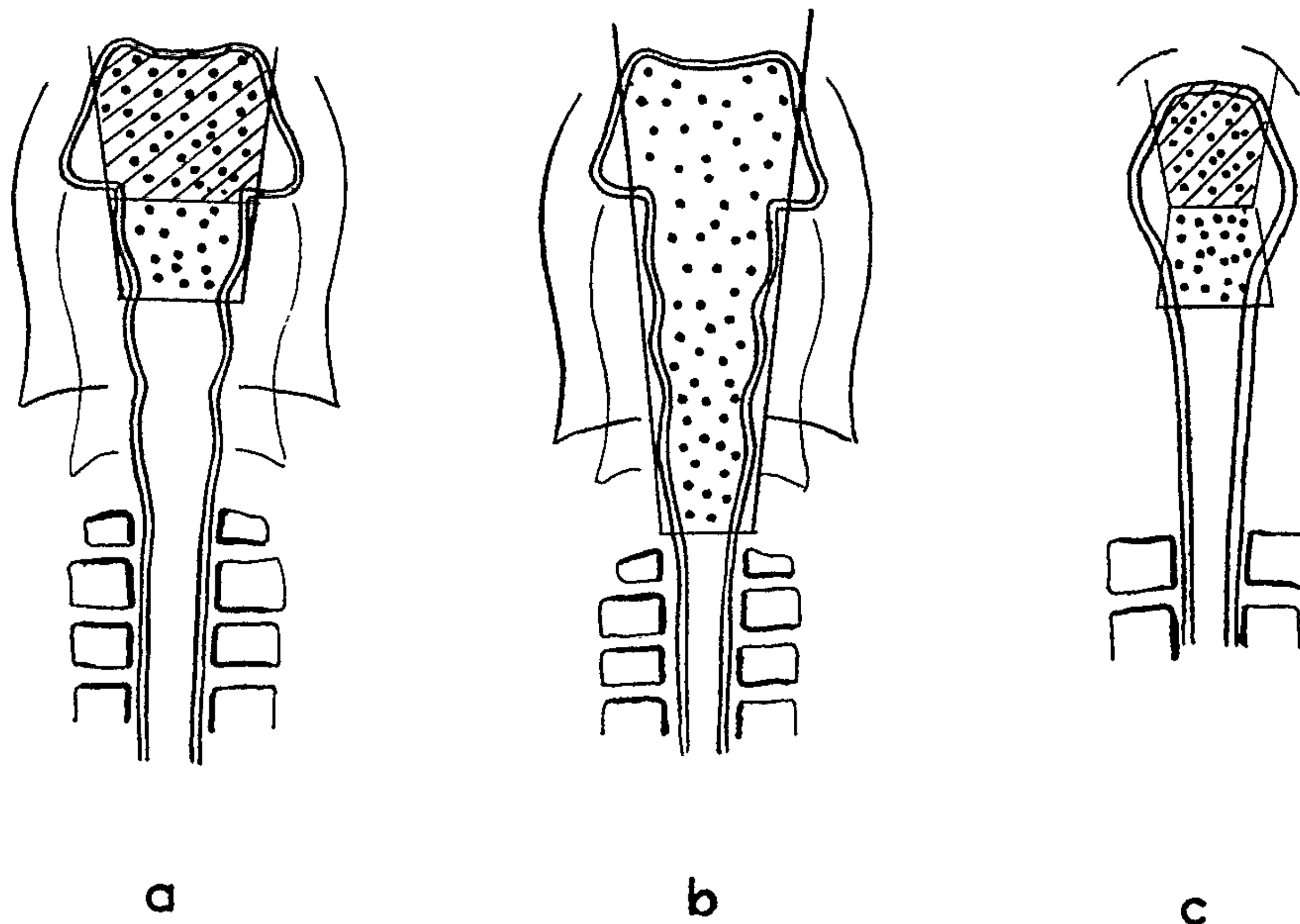


Fig. 1. — Schémas montrant les types d'intervention.

a. Excision du prosencéphale (en hachures), du prosencéphale et du mésencéphale (en pointillé). Embryon de 15 somites.

b. Excision de l'encéphale entier. Embryon de 15 somites.

c. Excision du prosencéphale (en hachures), du prosencéphale et du mésencéphale (en pointillé). Embryon de 8 somites.

irradié, il est possible de créer toute une gamme de monstres à degrés de synophtalmie différents.

Nous avons tenté d'obtenir les mêmes phénomènes par une technique microchirurgicale consistant à supprimer au moyen de microscalpels spécialement adaptés les parties antérieures du cerveau embryonnaire ([2]). Cette technique, déjà exposée ([3]), nous avait permis d'étudier l'incidence de telles excisions sur la différenciation du crâne. Nous nous sommes proposé d'étudier les différentes modalités d'obtention de monstres synophtalmes pouvant aller jusqu'à la cyclopie vraie. Les opérations sont faites entre 36 et 48 h d'incubation, c'est-à-dire à un stade compris entre 12 et 18 somites. Les excisions portent sur le prosencéphale (*fig.* 1 *a*), sur le prosencéphale et le mésencéphale ou sur l'encéphale entier (*fig.* 1 *b*).

1. *Obtention de monstres synophtalmes.* — L'excision du prosencéphale seul, de l'association prosencéphale-mésencéphale, ou de l'encéphale entier n'affecte en rien le développement des ébauches oculaires, si celles-ci sont épargnées au cours de l'opération. Celle-ci a lieu aux stades 12 à 18 somites. Elle permet d'obtenir des monstres synophtalmes dont les deux yeux sont fusionnés dans la même orbite (*fig.* 2). La suppression du territoire télencéphalique qui les sépare entraîne leur rapprochement immédiat suivi d'une fusion complète des bords libres des ébauches. Nous obtenons alors un œil double. Les enveloppes extérieures ainsi que l'anneau sclérotical sont seuls communs aux deux yeux. Les deux axes oculaires forment entre eux un angle faible, n'excédant pas 20°. La plupart du temps, les deux axes sont parallèles; seul varie l'angle du plan oculaire formé par les deux axes avec le plan du bec inférieur. Il est nul si l'on excise seulement la partie antérieure du prosencéphale, il peut atteindre 90° si l'on excise le cerveau entier (*fig.* 4 *a* et *b*). Cette variation a pour cause une bascule vers l'arrière de l'organe oculaire qui vient prendre la place des territoires nerveux manquants.

Dans certains cas, il a été possible de préserver le bourgeon frontal. Nous obtenons alors un type d'embryon synophtalme, comme dans le cas précédent (*fig.* 3). Toutefois, nous constatons une tendance à l'individualisation des yeux qui se traduit par la présence de deux anneaux scléroticaux distincts, un pour chaque œil, et par le maximum d'angle de divergence des axes oculaires, soit une vingtaine de degrés.

Il semble donc que le bourgeon frontal entrave dans une certaine mesure le rapprochement des yeux qui est plus complet cependant que dans la méthode décrite par Huber en 1957 ([4]). La méthode microchirurgicale supprime radicalement toute trace de tissu nerveux, alors que les méthodes d'irradiation et d'électrocoagulation laissent subsister pendant un certain temps un bouchon nécrotique qui doit empêcher une fusion parfaite des ébauches oculaires.

2. *Obtention de cyclopes vrais.* — Si nous pratiquons nos interventions à des stades antérieurs compris entre 6 et 8 somites, nous obtenons des cyclopes vrais (*fig.* 5 *a* et *b*, 6 *a* et *b*). Ceux-ci résultent soit de l'excision du prosencéphale seul, soit de l'excision simultanée du prosencéphale et du mésencéphale (*fig.* 1 *c*). Aucun ne possède de bec supérieur. A un stade aussi précoce, le bourgeon frontal est en effet très petit et inséparable du cerveau antérieur. L'œil unique est de grande taille et médian. Il résulte de la fusion des deux ébauches oculaires qui, très jeunes encore, n'ont pas amorcé leur différenciation, et qui ont eu par conséquent la possibilité de mettre leurs cellules en commun pour former un œil de structure normale. Un épaississement médian des enveloppes externes atteste seul l'origine double de cet œil (*fig.* 6 *b*).

Nous n'avons jamais obtenu un cyclope de ce type possédant un bec supérieur, en raison de difficultés opératoires. Il est possible, en accord avec les observations de Huber (4), que la présence du bec supérieur entraîne une individualisation de chaque œil et ne permette donc pas d'obtenir le cyclope parfait.

En conclusion, l'excision de différents territoires nerveux allant du prosencéphale à l'encéphale entier entraîne l'apparition de monstres synophtalmes à deux yeux soudés et réunis dans la même orbite. L'œil double est tourné vers l'avant si l'on excise le prosencéphale seul, il bascule vers l'arrière si l'on excise l'encéphale entier. Cette variation de position confirme l'hypothèse de Huber relative à l'influence du cerveau sur la position des yeux. Le rôle de la face dans la position des yeux est également mis en lumière par la tendance à l'individualisation des deux ébauches oculaires en présence du bec supérieur. Leur fusion est parfaite en l'absence de ce dernier, et peut aller jusqu'à la formation d'un œil unique si l'intervention est pratiquée à un stade relativement précoce. Ainsi nous confirmons le rôle prépondérant joué par le télencéphale dans la séparation normale des yeux. La question de la participation du bourgeon frontal dans ce processus n'est pas définitivement tranchée. *Le développement de l'intermaxillaire n'empêche pas le rapprochement des yeux dans la même orbite*, il est possible qu'il s'oppose à une fusion complète des deux ébauches.

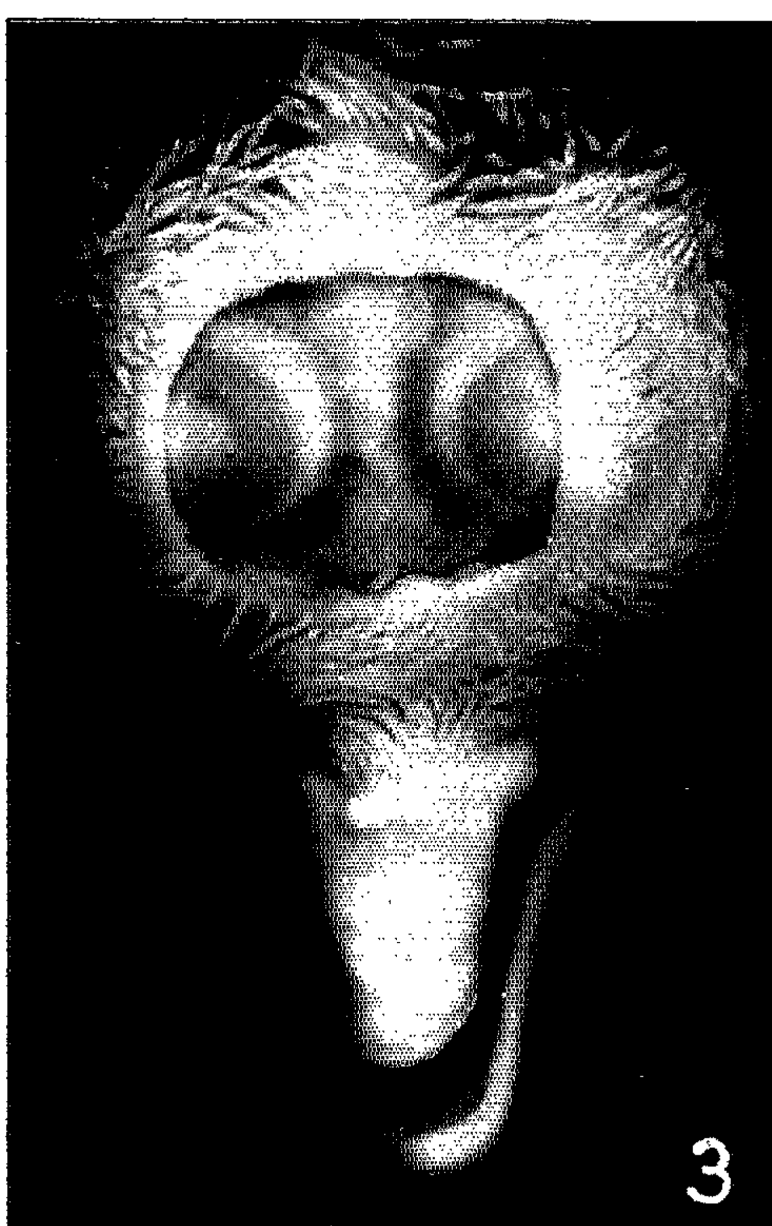
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 2. — Embryon synophtalme de 14 jours, dépourvu du prosencéphale, du mésencéphale, et de la face.

Fig. 3. — Embryon synophtalme de 14 jours dépourvu seulement du prosencéphale et du mésencéphale. Noter la présence du bec supérieur, qui s'est développé à partir du bourgeon frontal respecté par l'intervention.

Fig. 4. — Embryon synophtalme de 15 jours dépourvu d'encéphale. *a*, vue de face; *b*, vue de profil.


2

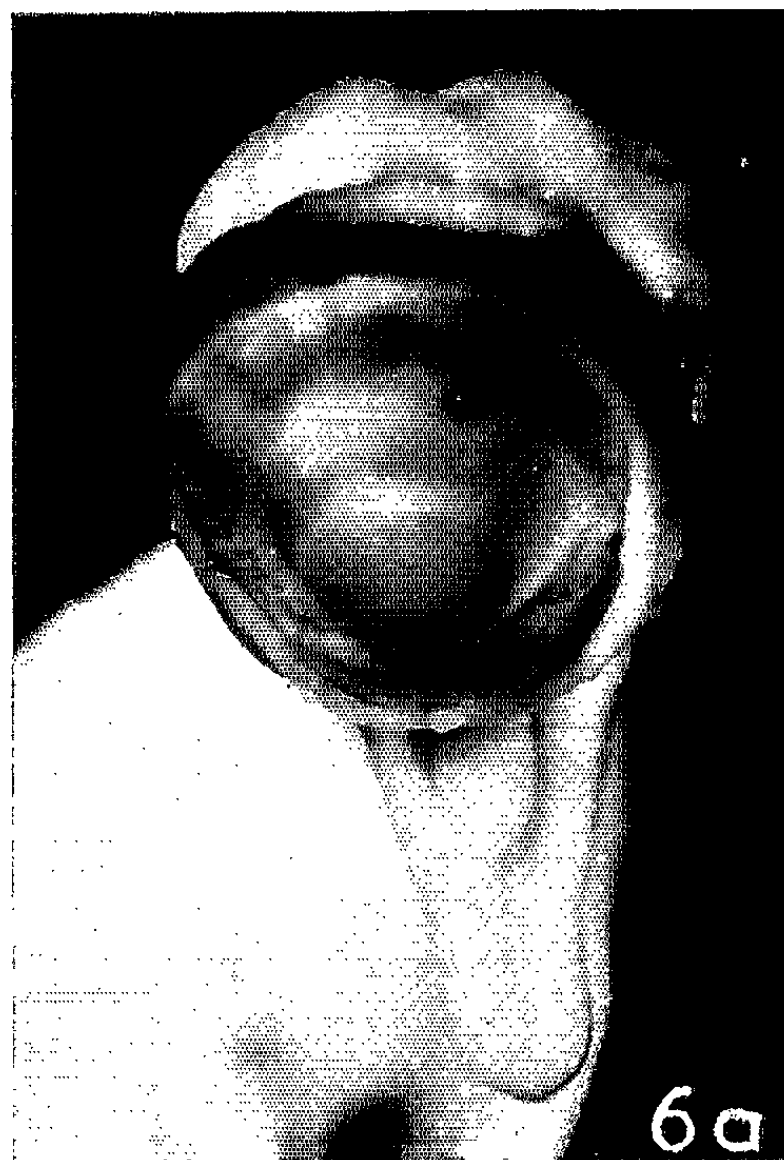

3


4a


4b


5a


5b


6a

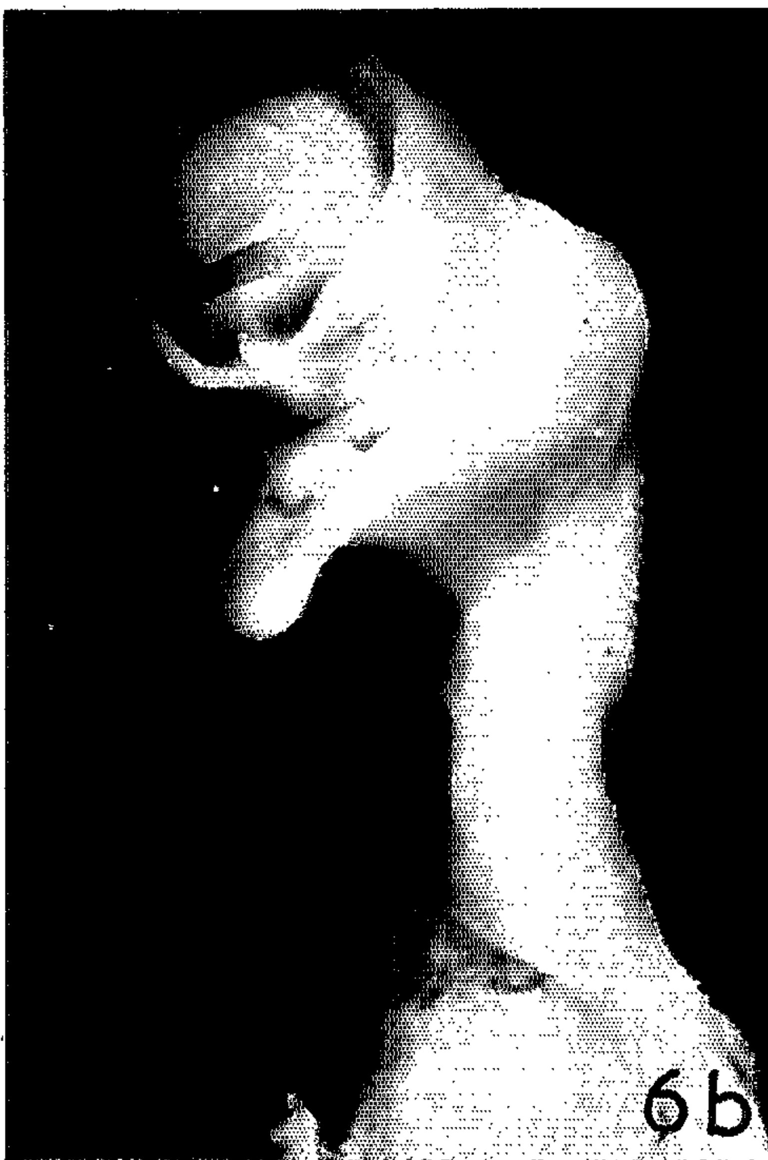

6b

Fig. 5. — Embryon cyclope de 14 jours dépourvu du prosencéphale et du mésencéphale. *a*, vue de face; *b*, vue de trois quarts.

Fig. 6. — Embryon cyclope de 9 jours dépourvu du prosencéphale et du mésencéphale. *a*, vue d'en haut; *b*, vue de trois quarts, montrant l'épaississement médian des enveloppes externes.

(1) Et. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 22, 1936, p. 1-382.
(2) J. Schowing, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 171.
(3) J. Schowing, *J. Embryol. exp. Morph.*, 9, nº 2, 1961, p. 326-334.
(4) W. Huber, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 46, 1957, p. 325-405.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

IMMUNOLOGIE. — *Étude immunologique d'un cas exceptionnel de sensibilisation spontanée au semen humain.* Note de MM. **Bernard Halpern**, Membre de l'Académie, **Nguyen Ky** et Mme **Barbara Robert.**

Une observation clinique exceptionnelle de sensibilisation spontanée, du type anaphylactique, chez une femme, aux constituants du sperme humain, nous a fourni l'occasion de procéder à une étude immunologique de la nature de l'antigène et de celle des anticorps impliqués. Il a été montré que l'antigène est un constituant du liquide spermatique, et non pas des spermatozoïdes. L'antigène est spécifique de l'espèce humaine. La séparation des constituants protidiques du liquide spermatique humain par électrophorèse (sur papier, sur acétate de cellulose et sur gel d'amidon) et par chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose a permis d'isoler l'antigène qui a la structure et la mobilité d'une β-globuline. Les anticorps possèdent toutes les propriétés des réagines humaines. Ils ont été localisés principalement dans la fraction β_2A (γA)-globulines.

Il s'agit d'un cas clinique de sensibilisation spontanée observée chez une femme à des constituants du sperme humain. Les exemples de sensibilisation allergique spontanée chez l'Homme à une protéine humaine sont très rares. Il est exceptionnel que cette sensibilisation revête la forme d'une allergie réaginique. Le caractère sans précédent de cette observation et les problèmes immunologiques qu'il pose nous ont incités à en faire une étude immunologique approfondie, dont nous résumons, dans cette Note, les résultats essentiels.

Chez Mme P., âgée de 29 ans, les accidents surviennent régulièrement dans les minutes qui suivent le coït. Les caractères des symptômes : urticaire géante, œdème pharyngé et vulvaire, collapsus cardio-vasculaire entraînant la perte de connaissance, ont évoqué une allergie au sperme.

Les résultats des investigations immunologiques ont confirmé cette présomption. En voici les éléments essentiels :

1° Les *tests cutanés* se sont montrés violemment positifs au sperme total d'homme. Les tests pratiqués avec le sperme de taureau, de lapin, de cobaye ont donné des réactions négatives.

L'antigène a été trouvé présent dans le liquide spermatique, à l'exclusion des spermatozoïdes.

2° Le sérum de Mme P. est dépourvu d'agglutinines contre les spermatozoïdes et contre les éléments figurés du sang humain.

3° Le *transfert passif* de la sensibilisation dermique (réaction de Praunsnitz-Küstner) avec le sérum de Mme P. a été effectué régulièrement avec succès chez l'Homme et chez les Primates (*Macacus Cynomolgus*). Par contre, les tentatives de sensibiliser passivement les tissus de Cobaye *in vivo* et *in vitro* (peau, intestin isolé) avec le sérum de la malade, se sont soldées par un échec.

4° *Identification de l'antigène.* — L'identification de la protéine antigénique a été entreprise par séparation des constituants du liquide spermatique par l'électrophorèse de zone d'une part, et par chromatographie sur

colonne de DEAE-cellulose, d'autre part. La séparation des protéines par l'électrophorèse sur papier et sur acétate de cellulose a permis de mettre en évidence, dans le liquide spermatique humain. six fractions différentes. Le constituant antigénique a été localisé dans les fractions 1 et 2, c'est-à-dire les fractions les plus basiques du liquide migrant vers la cathode. Les fractions anodiques sont inactives.

La combinaison de la chromatographie avec l'immuno-électrophorèse a permis de préciser que le constituant antigénique est une protéine homogène ayant des propriétés d'une globuline β lente.

5° *Identification de la nature des anticorps.* — Les anticorps, responsables des accidents mentionnés, ont tous les caractères d'anticorps réaginiques. Ils partagent, en effet, avec les anticorps réaginiques, leur thermolabilité et leur affinité pour les tissus humains.

La possibilité de transmettre, avec le sérum de Mme P., la sensibilisation dermique locale à l'Homme et aux Primates, mais non pas au Cobaye, s'accorde avec les propriétés qu'on reconnaît aux anticorps réaginiques. Il a été montré, en effet, que les anticorps humains du type précipitant, qui ont les propriétés des globulines γ_2, sont incapables de sensibiliser la peau de l'Homme et des Primates [1], alors qu'ils se fixent sur les tissus de Cobaye [2].

En mettant à profit la méthode d'épuisements fractionnels à l'aide d'antisérums spécifiques combinée avec l'immuno-électrophorèse, nous avons pu localiser les anticorps allergiques de Mme P. dans la fraction globulinique qui correspond à $\beta_2 A(\gamma A)$ du sérum.

6° La manière dont cette malade a acquis spontanément cette sensibilisation à un constituant du liquide spermatique reste une énigme. Sur le plan immunologique, cette observation pose de nombreux problèmes nouveaux, d'autant plus que les anticorps dont il est question ici, semblent avoir préexisté avant le premier contact avec l'antigène.

7° Enfin, une tentative de traitement d'immunisation, qui consiste à injecter des doses répétées et croissantes de l'antigène, s'est soldée par un échec. Il est vraisemblable que le constituant antigénique qui a occasionné une sensibilisation spontanée est, cependant, incapable, en raison de la parenté immunologique homospécifique, de solliciter une synthèse d'anticorps du type « bloquant ».

(1) R. Augustin, R. C. Conally et G. M. Lloyd, in *Proc. XI Colloquium Biol. Fluids*, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1964.

(2) E. A. Kabat, P. Liacopoulos, M. Liacopoulos-Briot, B. N. Halpern et E. H. Relyveld, *J. Immunol.*, 90, 1963, p. 810.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France et Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.R.M. et de l'Association Claude Bernard, Hôpital Broussais, Paris, 14e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur le déterminisme de la radiorésistance des nucléotides en phase solide.* Note de MM. **Marcel Lacroix** et **Albert Van de Vorst**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs étudient, par résonance de spin électronique, certains constituants des RNA sous l'angle de leur résistance aux rayonnements ionisants. Ils montrent que l'accroissement de la radiosensibilité observé, en passant des nucléosides aux nucléotides, est largement sous la dépendance du fait que, dans ces derniers cas, la base n'agit plus comme élément protecteur, contrairement à ce qui se passe dans les nucléosides. Ils établissent en outre le fait que l'accumulation de groupements phosphate ne modifie pas l'effet provoqué par un seul de ceux-ci.

La méthode de la résonance paramagnétique électronique a permis de montrer que, parmi les constituants des DNA, les nucléotides manifestent une radiorésistance beaucoup plus faible [1] (G compris entre 2 et 5 à 300°K) que celles des nucléosides [1] ($G < 1,4$ à 300°K) et des bases [1] ($G < 0,8$ à 300°K). Le but de cette Note est de tenter d'élucider l'origine de ce comportement en considérant tout une série de substances, qui peuvent être obtenues à l'état solide sous forme de composés purs et de dérivés phosphatés, de manière à mettre en évidence les éventuelles conséquences de la présence du groupement phosphate sur la radiorésistance. A cette fin, on a considéré successivement l'action du rayonnement X (150 kV-10 mA) sur le D-ribose et le D-ribose phosphate, l'adénosine, l'adénosine 2'.3'-monophosphate (2'.3'-AMP), l'adénosine 5'-monophosphate (5'-AMP), l'adénosine diphosphate (ADP) et l'adénosine triphosphate (ATP). Les échantillons, de provenance commerciale, ont été irradiés sous vide (10^{-5} mm de mercure) à la température de 100°K. Le nombre de radicaux libres se déduit de l'intensité des raies de résonance paramagnétique (spectromètre Varian du type 4502-06), selon la méthode du premier moment.

Dans les limites des erreurs de mesure, qu'on peut estimer à 15 % environ, aucune différence significative n'a été observée entre les valeurs de G mesurées sous vide ou en présence d'air. En outre, il a été vérifié que les observations réalisées à 296°K conduisent à une échelle des valeurs relatives de G semblable à celle établie pour la température de 100°K.

Dans le cas du D-ribose, G est compris entre 1 et 1,6, en bon accord avec les résultats de Henriksen [2] ($G = 1,1$), et nettement inférieur à la valeur obtenue pour le D-ribose phosphate, à savoir 4,6. D'autre part, dans la série adénosine, 2'.3'-AMP et 5'-AMP, où les G s'élèvent respectivement à 0,4, 3 et 2,4, un effet similaire est observé. Il faut toutefois noter que cette sensibilisation remarquable par un groupement phosphate ne s'accentue pratiquement pas, lors de l'accumulation de ceux-ci, ainsi qu'en témoignent les valeurs de G obtenues pour l'ADP ($G = 5$) et pour l'ATP ($G = 2,5$).

En ce qui concerne plus spécialement l'adénosine monophosphate, à partir des valeurs de G pour l'adénine ([3]) (G = 0,14 à 100°K) et pour le D-ribose phosphate, on peut calculer que l'AMP doit être caractérisé par un rendement égal à 3 pour la température de 100°K. Le bon accord obtenu entre les valeurs calculées et observées indique, par conséquent, l'absence au niveau des nucléotides de transfert d'énergie significatif vers la base constitutive. Il n'y aurait par conséquent pas, dans ce cas, de phénomène de protection analogue à celui qui a été découvert au niveau des nucléosides ([4]).

([1]) A. Müller, *J. Mol. Biol.* (sous presse).
([2]) T. Henriksen, *Universitetsforlaget*, Oslo, 1963.
([3]) W. Köhnlein et A. Müller, *J. Mol. Biol.* (sous presse).
([4]) A. Van de Vorst et Cl. Williams-Dorlet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2183.

(*Département de physique atomique et moléculaire de l'Université de Liége, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Relations entre l'effet radioprotecteur de la cystéamine et l'effet inhibiteur de cette substance sur la consommation d'oxygène d'un organe embryonnaire cultivé* in vitro. Note de M. **Jean-Michel Kirrmann**, présentée par M. Étienne Wolff.

La cystéamine (0,016 à 0,064 M) protège l'intestin embryonnaire de Poulet en culture organotypique contre l'inhibition précoce de la consommation d'oxygène observée sur ce même organe après une irradiation de 7 500 r. Cet effet radioprotecteur de la cystéamine s'exerce aussi bien lorsque cette substance inhibe par elle-même la respiration de l'intestin cultivé que lorsqu'elle ne l'inhibe pas.

La question des relations qui peuvent exister entre les phénomènes de radioprotection d'une part, et l'hypoxie d'autre part, est actuellement très controversée. De nombreuses expériences ont en effet montré que la plupart des traitements ayant pour effet de diminuer la concentration en oxygène d'un milieu vivant augmente la radiorésistance de l'organisme, de l'organe ou des cellules considérés. Par ailleurs différentes substances, dites radioprotectrices, diminuent la radiosensibilité des tissus qu'elles imprègnent. Or, certaines de ces substances, comme la cystéamine, possèdent la propriété de réduire la consommation d'oxygène de certains organes. Dans quelle mesure cet effet inhibiteur sur la respiration peut-il rendre compte du mécanisme d'action radioprotectrice de telles substances ? La cystéamine protège-t-elle contre l'action des rayons X parce qu'elle diminue la respiration des cellules qu'elle imprègne ou bien est-elle capable d'exercer un effet protecteur sans modifier la consommation d'oxygène des tissus considérés ?

La méthode des cultures d'organes de Wolff et Haffen ([1]) nous a permis d'obtenir les éléments d'une réponse à cette question : nous mesurons la consommation d'oxygène d'un intestin embryonnaire de Poulet de 13 jours d'incubation imprégné de cytéamine en solution aqueuse à différentes concentrations, irradié, et cultivé pendant quelques heures. Le test qui permet de mesurer la radiosensibilité de l'organe considéré est aussi un effet inhibiteur exercé par les rayons X sur la consommation d'oxygène, mis en évidence dans des expériences antérieures [([2]), ([3])].

Matériel et méthodes. — L'intestin entier d'un embryon de Poulet de 13 jours d'incubation est mis en culture sur milieu gélifié selon la méthode de Wolff et Haffen ([1]) et sa respiration est mesurée avant et après les différents traitements qu'on veut éprouver. Cette mesure est effectuée à l'aide de microspiromètres constitués d'un tube de verre gradué et ajusté sur le récipient de culture, le tout étant placé au bain-marie à 38°C. Le déplacement d'un index coloré indique la consommation d'oxygène en fonction du temps, le gaz carbonique dégagé étant absorbé par de la soude. L'intérêt de cette méthode est de permettre la mesure de l'intensité respiratoire d'un

même organe avant et après le traitement, il est donc lui-même son propre témoin et le résultat s'exprime pour chaque cas en pourcentage d'inhibition respiratoire. Le résultat donné pour chaque série expérimentale représente une moyenne sur 16 cas. Ces pourcentages sont donnés à ± 5 % près.

RÉSULTATS. — Avant d'éprouver l'effet radioprotecteur éventuel de la cystéamine sur la radiosensibilité de l'intestin embryonnaire du Poulet irradié aux rayons X, il est nécessaire de connaître les résultats de trois séries expérimentales témoins :

A. *Séries témoins.* — 1° *Effet des rayons* X. — Des expériences antérieures [(2), (3)], effectuées dans les mêmes conditions et avec le même matériel, ont montré qu'une irradiation aux rayons X à la dose de 7 500 r provoque une inhibition précoce de la respiration de l'intestin embryonnaire du Poulet. Cette inhibition est de l'ordre de 20 %.

2° *Effet de la cystéamine.* — Dans une Note antérieure (4) nous avons montré que la cystéamine, à la concentration 0,065 M, provoque une inhibition respiratoire de l'ordre de 40 %; alors que cette même substance, à la concentration 0,016 M, ne modifie pas de façon significative la consommation d'oxygène de l'intestin embryonnaire du Poulet.

3° *Effet d'une irradiation suivie d'une imprégnation de cystéamine.* — Avant de pouvoir mesurer l'effet protecteur d'une application de cystéamine à une dose provoquant une inhibition respiratoire contre celle provoquée par l'irradiation, il est nécessaire de savoir si les inhibitions produites par ces deux agents sont cumulatives. En d'autres termes, la baisse de la consommation d'oxygène obtenue après administration de cystéamine s'ajouterait-elle à celle obtenue après irradiation si cette substance n'était pas radioprotectrice ? Pour répondre à cette question, nous mesurons la respiration d'organes soumis d'abord à une irradiation, puis à une application de cystéamine. Cette substance, en effet, n'est protectrice que si elle est administrée avant l'irradiation.

Une série d'expériences au cours de laquelle la cystéamine fut administrée à la dose de 0,032 M nous a donné une inhibition respiratoire de 14 %. Si le même traitement est administré à une série d'intestins embryonnaires préalablement irradiés à la dose de 7 500 r, nous trouvons une inhibition respiratoire de 32 %. Nous retrouvons donc bien, en ajoutant les inhibitions respiratoires dues à la cystéamine (14 %) et à l'irradiation (20 %), une inhibition respiratoire de l'ordre de celle donnée par l'expérience (32 % au lieu de 34 %). On peut en conclure que les diminutions de consommation d'oxygène déterminées par les rayons X ou par la cystéamine sont cumulatives, pourvu que cette substance soit appliquée après l'irradiation.

B. *Effet d'une irradiation précédée d'une imprégnation de cystéamine.* — L'effet protecteur de la cystéamine vis-à-vis de l'inhibition respiratoire provoquée sur l'intestin embryonnaire de Poulet par une irradiation de 7 500 r a été déterminé par la mesure de la consommation d'oxygène

d'organes irradiés immédiatement après l'administration de cystéamine en solution aqueuse à différentes concentrations. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Pourcentage d'inhibition de la consommation d'oxygène d'un intestin embryonnaire de Poulet soumis à une imprégnation de cystéamine (MEA) à différentes concentrations, puis à une irradiation aux rayons X (7 500 r).

Effet propre des rayons X (7 500 r) sur la respiration.	Concentration en MEA (M).	Effet propre de la MEA sur la respiration (%).	Effet de la combinaison : MEA + rayons X sur la respiration (%).
20 %..................	0,016	6	1
	0,032	14	14
	0,064	40	38

Ces résultats montrent que :

1° Quelle que soit la dose de cystéamine administrée (0,016 à 0,064 M) à un intestin embryonnaire de Poulet, quelques minutes avant une irradiation de 7 500 r, tout se passe comme si l'organe considéré n'avait pas été irradié, du moins en ce qui concerne l'épreuve qui nous intéresse ici. La cystéamine protège complètement cet organe contre l'inhibition précoce de la respiration provoquée par une irradiation de 7 500 r.

2° Cet effet protecteur exercé par la cystéamine est indépendant de l'action propre de cette substance sur la consommation d'oxygène de l'organe cultivé. Que la dose de cystéamine utilisée provoque ou non une inhibition de la respiration, l'action radioprotectrice de cette substance reste totale en ce qui concerne le test utilisé.

3° Parmi les mécanismes généralement envisagés ([5]) pour rendre compte de l'effet radioprotecteur de la cystéamine, il en est au moins un qui est indépendant du fait que cette substance inhibe elle-même la consommation d'oxygène de l'organe considéré : la cystéamine possède donc en elle-même la propriété de réduire les radiolésions d'un organe irradié, pourvu qu'elle soit administrée avant l'irradiation. Son action sur la respiration peut contribuer dans certains cas à augmenter son effet radioprotecteur, elle ne suffit pas pour l'expliquer entièrement.

([1]) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas rep. Biol. med.*, 10, 1952, p. 463-472.
([2]) J.-M. KIRRMANN et G. LE DOUARIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3235.
([3]) G. LE DOUARIN et J.-M. KIRRMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2917.
([4]) J.-M. KIRRMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4379.
([5]) J.-M. KIRRMANN, *Ann. biol.*, 1, 1962, p. 571-584.

(Laboratoire d'Embryologie du Collège de France et du C. N. R. S.)

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Interactions entre r*-RNA, *m*-RNA, *s*-RNA *par l'intermédiaire de* Mg^{+2} *dans* E. Coli. Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le mécanisme des interactions entre *r*-RNA, *m*-RNA, *s*-RNA est précisé dans le cas où l'intermédiaire est Mg^{+2} comme l'indique J. D. Watson pour *E. Coli*. La formation d'un RNA-codé, selon lequel seront synthétisées les protéines est le résultat de ces interactions. Ensuite sont étudiées les interactions des RNA de *E. Coli* avec DNA (phage T_2).

Pour la synthèse des protéines, le RNA cellulaire intervient sous trois formes : le RNA du ribosome (*r*-RNA), le RNA messager (*m*-RNA) servant au transport d'un message entre le DNA nucléaire et le *r*-RNA, le RNA soluble (*s*-RNA) qui fixe les acides aminés pour les amener au ribosome.

Dans un récent travail, J. D. Watson [1] a attribué à la présence de Mg^{+2}, dans le *r*-RNA de *E. Coli*, les interactions possibles et nécessaires entre les trois formes de RNA. Ce fait est une confirmation des résultats théoriques parus dans de précédentes publications [2].

Le mécanisme des interactions normales entre le *r*-RNA, le *m*-RNA et le *s*-RNA selon les résultats de calcul que j'ai obtenus va être précisé dans cette Note, en tenant compte que le *r*-RNA de *E. Coli* est un RNA-Mg^{+2}. Dans ce RNA, chaque base purique est liée à une base pyrimidique selon quatre liaisons par hybridation avec Mg^{+2} comme cation central.

1. Interactions normales *r*-RNA, *m*-RNA, *s*-RNA dans *E. Coli*. — La synthèse des protéines se fait selon un processus où interviennent des interactions entre le DNA et le *m*-RNA, puis entre ce dernier et *r*-RNA et, d'autre part, entre *s*-RNA et *r*-RNA.

1° *Interaction* DNA/*m*-RNA. — On peut penser que le *m*-RNA est de la même forme que le *r*-RNA, donc est un RNA-Mg^{+2}. Par contre, J. D. Watson ne signale pas la présence de Mg^{+2} dans le DNA du *E. Coli*. Les niveaux d'énergie des électrons sont différents dans le DNA selon que la guanine soit liée à la cytosine par deux liaisons H ou par trois liaisons H.

a. DNA *selon le modèle de Watson et Crick à trois liaisons* H *entre la guanine et la cytosine :* En supposant que le DNA et le RNA se trouvent disposés de telle façon que les plans Pu-Py de l'un soient parallèles aux plans Pu-Mg^{+2}-Py de l'autre et qu'il n'y ait pas d'écran entre ces plans, il peut y avoir résonance des électrons d'un plan Pu-Py sur un plan Pu-Mg^{+2}-Py. Il suffit que l'une des molécules planes ait son p. h. n. o. d'énergie plus élevée que le p. b. n. l. de l'autre et que les deux électrons

puissent passer d'un des niveaux sur l'autre. En consultant le tableau général (2) des niveaux d'énergie des électrons π, on peut voir que :

	DNA.		RNA-Mg^{+2}.	
	A-T.	G-3H-C.	A-Mg^{+2}-U.	G-Mg^{+2}-C.
p. h. n. o.	1,2410	1,8881	1,4325	1,3222
p. b. n. l.	1,2239	0,9988	1,0015	1,2854

A l'intérieur du DNA, le p. h. n. o. (1,1881) de G-3H-C est donneur sur le p. b. n. l. (1,2239) de A-T. Il existe donc à l'intérieur du DNA une bande de conduction entre les niveaux.

D'autre part, le p. b. n. l. (1,2834) du RNA-Mg^{+2} est situé juste au-dessous du p. h. n. o. (1,2410) de A-T. La paire d'électrons qui occupent ce dernier niveau peut résonner entre les molécules A-T et G-Mg^{+2}-C.

Si la désoxyribonucléase libère les nucléotides du DNA, les molécules A-T pourront s'incorporer dans le RNA-Mg^{+2}. Le RNA-messager hybride formé contiendra des molécules A-T et aura pour séquence : (A-T) + (A-Mg^{+2}-U)/(G-Mg^{+2}-C).

b. A l'état intermédiaire où le DNA est légèrement dénaturé les deux chaînes sont parallèles au lieu d'être enroulées autour du même axe et, de plus, G peut, comme A-T, n'être plus liée à la cytosine que par deux liaisons H. En consultant de nouveau le tableau général des niveaux d'énergie :

	DNA.		RNA-Mg^{+2}.	
	A-T.	G-C.	A-Mg^{+2}-T.	G-Mg^{+2}-C.
p. h. n. o.	1,2410	1,3210	1,4325	1,3222
p. b. n. l.	1,2239	1,1785	1,0015	1,2854

Il n'y a pas de bande de conduction à l'intérieur du DNA dont G est lié à C par deux liaisons π. Par contre, le p. b. n. l. de G-Mg^{+2}-C est aussi accepteur par rapport au p. h. n. o. de A-T. Le RNA messager formé à la même séquence que dans le cas du DNA natif.

2° *Interactions m*-RNA/*r*-RNA *et s*-RNA/*r*-RNA. — Après son interaction avec le DNA, le RNA messager vient s'accoler le long du ribosome. Le p. b. n. l. (1,2854) de G-Mg^{+2}-C dans le *m*-RNA est alors utilisé par une paire π de liaison. Alors que dans *r*-RNA ce même niveau est libre. Les molécules *m*-RNA et *r*-RNA accolées représentent un système non lié où le niveau 1,2854 est un niveau dégénéré.

Pour que ce système *m*-RNA/*r*-RNA de molécules non liées par des liaisons covalentes soit réalisable, il est nécessaire que les plans Pu-Mg^{+2}-Py de chacun des acides ribonucléiques soient parallèles et qu'il n'y ait pas d'écran entre elles. Deux structures sont possibles : *a*. les chaînes des deux acides ribonucléiques sont désenroulées et parallèles de façon que

les plans Pu-Mg^{+2}-Py de l'un alternent avec ceux de l'autre; *b.* les quatre chaînes sont enroulées selon le même axe et les plans alternent comme dans le premier cas.

Le *s*-RNA est porteur des acides aminés servant à la construction des protéines. Il vient s'accoler aussi à la surface du ribosome, il peut y avoir alors interaction électronique avec le *r*-RNA et le *s*-RNA

	s-RNA.		*r*-RNA.		*m*-RNA.
	G-C.	A-U.	A-Mg^{+2}-U.	G-Mg^{+2}-C.	G-Mg^{+2}-C.
p. h. n. o........	1,3210	1,2534	1,4325	1,3222	1,2854
p. b. n. l........	1,1785	0,9854	1,0015	1,2854	–

Le p. h. n. o. (1,2534) de A-U est donneur sur le p. b. n. l. (1,2854) de C-Mg^{+2}-C. Si la ribonucléase libère les molécules de nucléotides à niveau donneur, il va se constituer à la partie superficielle du ribosome un RNA-codé formé à l'aide du *r*-RNA et en partie du *m*-RNA et du *s*-RNA. La séquence de ce RNA-codé est donnée par :

$$(A\text{-}T) + (A\text{-}U) + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}U)/2\,(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C).$$

Le fait que *s*-RNA est lié à des acides aminés ne change pas l'interaction entre les Pu-Py/Pu-Mg^{+2}-Py, car il y a lieu de penser que ces acides aminés ne se trouvent pas dans le plan des bases puriques et pyrimidiques.

C'est sans doute la formation de ce RNA-codé qu'on observe au microscope électronique sur la partie superficielle du ribosome de *E. Coli* ([3]).

2. Interaction DNA (phage T_{pair})/RNA-Mg^{+2} (*E. Coli*). — Dans une étude précédente j'avais considéré le cas où le DNA du phage peut interagir avec un RNA dont les bases puriques sont réunies aux bases pyrimidiques par des liaisons H. Il faut reconsidérer le problème avec *E. Coli* contenant un RNA-Mg^{+2}. Le DNA du phage T_{pair} contient 5-HMC analogue de la cytosine. Les niveaux d'énergie des électrons Π ont été donnés ([2]).

En pénétrant dans le milieu cellulaire de *E. Coli*, le DNA du phage doit prendre la place du RNA messager de la bactérie puisque la protéine synthétisée par la bactérie infectée est celle composant le « beignet » où ira se réfugier le DNA du phage. C'est donc le DNA du phage qui doit intervenir pour former le RNA-codé. Il doit donc y avoir interaction entre le DNA du phage et le RNA ribosomique du *E. Coli*.

	DNA (phage T_2).		RNA-Mg^{+2} (*E. Coli*).	
	A-T.	G-5HMC.	A-Mg^{+2}-U.	G-Mg^{+2}-C.
p. h. n. o....	1,2410	1,3217	1,4325	1,3222
p. b. n. l.................	1,2239	1,3027	1,0015	1,2854

On peut supposer que le DNA du phage vient s'accoler sur le *r*-RNA du *E. Coli* et forme avec lui un système de molécules non liées où il existe une liaison par résonance d'électrons π entre les deux molécules. En effet,

les p. h. n. o. de G-5HMC et G-Mg^{+2}-C sont sensiblement à la même hauteur et, de plus, le p. h. n. o. (1,2410) du DNA du phage est donneur sur le p. b. n. l. (1,2854) du RNA-Mg^{+2} du *E. Coli*.

D'autre part, le *s*-RNA du *E. Coli* continue son rôle de transporteur d'acides aminés vers le ribosome. Mais à la surface de ce ribosome se trouve aussi le DNA du phage avec lequel il pourra interagir lorsque ce *s*-RNA va s'accoler sur ce ribosome.

	DNA (phage T_2).		*s*-RNA (*E. Coli*).	
	A-T.	G-5HMC.	A-U.	G-C.
p. h. n. o.	1,2410	1,3217	1,2534	1,3210
p. b. n. l.	1,2239	1,3027	0,9854	1,1785

Le p. h. n. o. (1,2534) de *s*-RNA va s'interposer entre le p. h. n. o. (1,2410) et le p. b. n. l. (1,3027) du DNA du phage, alors A-U est donneur sur G-5HM. Si la ribonucléase libère les nucléotides du *s*-RNA, il va se former un RNA-codé hybride contenant le DNA du phage, les A-U du *s*-RNA et les Pu-Mg^{+2}-Py du *r*-RNA.

La séquence du RNA-codé à la surface du ribosome est alors :

$$(A\text{-}T) + (A\text{-}Mg^{+2}\text{-}U) + (A\text{-}U)/(G\text{-}Mg^{+2}\text{-}C) + (G\text{-}5HMC).$$

Ce RNA-codé comme le RNA-codé normal de *E. Coli* contient A-T, mais il a un G-5HM. Or, ni T ni 5HMC ne figurent dans les codes donnés. On peut suggérer que CH_3 sert à la méthylation de certaines protéines. De même, la protéine du phage doit contenir un acide aminé hydroxylé, au cours de la synthèse sur le ribosome.

(1) J. D. Watson, *VIe Congrès international de Biochimie*, New-York, 1964.
(2) A. Goudot, *Cahier de Physique*, 161, 1964, p. 8-25.
(3) A. S. Spirin et N. A. Kisselev, *VIe Congrès international de Biochimie*, New-York, 1964.

(45, *Boulevard Murat, Paris*, 16e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'accumulation du sodium chez les* Spirogyra.

Note de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **René Strauss**, transmise par M. Paul Pascal.

La spectrographie par diffraction de rayons X a révélé chez des *Spirogyra* sp., une accumulation temporaire de nitrate de sodium, de chlorure de sodium et de calcite.

Nous avons soumis à l'examen röntgénographique, suivant une technique antérieurement utilisée [1], des *Spirogyra* sp. de manière à déterminer *in situ* la nature de leurs réserves minérales.

Les algues étudiées se développent dans un bassin du Jardin botanique de Dijon alimenté par l'eau courante. Celle-ci analysée en janvier 1964 [2] contenait en milligrammes par litre : matière organique exprimée en oxygène, 0,9; calcium, 111; magnésium, 3; sodium, 1,65; potassium, 1; fer, 0; azote ammoniacal, 0; azote nitreux, 0; azote nitrique exprimé en azote, 1; sulfates, 24; chlorures, 8,8; carbonates, 0; anhydride carbonique, 8,8; bicarbonates (en méquiv/l), 5,06.

De novembre 1963 à juin 1964 des thalles stériles de *Spirogyra* sp. prélevés mensuellement ont été tout d'abord rincés à l'eau du bassin filtrée, deux fractions ont été ensuite lavées à l'eau distillée, la première trois fois, la deuxième plus longuement à l'aide d'une pissette et parfois même d'un agitateur mécanique. Les divers échantillons ont été séchés à l'air sur papier filtre à la température ambiante.

Les filaments, placés entre deux feuilles de rhodoïd sur un porte-échantillon tournant ont été exposés au rayonnement monochromatique K_α du cobalt devant une chambre de diffraction Seeman-Bohlin ayant un rayon de 3 cm. Avec un courant électronique débitant 3 mA sous 40 kV, un temps de pose de 6 h, des spectres apparaissent qui ont permis de déceler quelques phases cristallines.

Les résultats obtenus, sensiblement les mêmes pour les échantillons lavés ou non à l'eau distillée, diffèrent suivant l'époque des prélèvements, comme le montre le tableau des équidistances évaluées en angströms et des intensités relatives correspondantes.

Nous avons pu reconnaître, par comparaison avec celles de substances étalons [3] (colonnes 1, 2, 3), les séries d'équidistances appartenant au nitrate de sodium. au chlorure de sodium et à la calcite qui sont respectivement imprimées en caractères allongés, italiques et gras. Les intensités correspondant aux équidistances réticulaires sont évaluées par rapport aux raies les plus fortes des composés qui apparaissent dans le spectre de l'échantillon considéré.

L'identification des équidistances présente parfois une ambiguïté explicable par l'isotypie du nitrate de sodium et de la calcite et par les relations entre la structure de ces composés et celle du chlorure de sodium ([4]). Dans un mélange à parties égales de nitrate de sodium et de calcite purs, les deux systèmes de raies se distinguent nettement, à l'exception des raies principales, notées respectivement 3,036 et 3,038. Par ailleurs, les valeurs 2,819 et 1,628 déduites du spectre de chlorure coïncident, aux erreurs expérimentales près, avec les équidistances 2,803 et 1,628 du nitrate. Toutefois, l'ambiguïté peut être levée grâce à la valeur 1,994 particulière au chlorure.

Par ailleurs, la comparaison directe des diagrammes de *Spirogyra* à ceux des substances chimiques pures permet de reconnaître les différentes phases quand elles sont présentes en quantité appréciable. La distinction s'accentue si l'on immobilise le porte-échantillon lorsque les cristaux ont des dimensions suffisantes pour que des stries apparaissent sur les raies. Ces taches ont été observées dans le spectre du nitrate de sodium d'un échantillon prélevé en janvier.

Nous avons constaté, de novembre à mars, la présence du nitrate de sodium. Celui-ci ne se manifeste plus qu'à l'état de trace en avril et disparaît en mai; les diagrammes du chlorure de sodium et de la calcite, particulièrement nets au début de mai, s'atténuent à la fin du mois.

En outre, des équidistances supplémentaires imprimées en petits caractères indiquent la présence de substances non identifiées. Il ne s'agit toutefois pas du sulfate de calcium, dont l'existence a été envisagée par Chadefaud ([5]), ni du sulfate de baryum, signalé par Kreger ([6]) d'après examen röntgénographique.

Du point de vue physiologique, l'accumulation du nitrate de sodium dans les *Spirogyra* est compatible avec les recherches de Proctor ([7]) qui a montré qu'*Hæmatococcus pluvialis* mobilise le nitrate du milieu de culture, et avec les travaux de Combes, Guilloux et Demailly ([8]) qui ont établi que des espèces végétales vivant en milieu aquatique possèdent la propriété de concentrer du nitrate de potassium dans leurs cellules.

Aux mois d'avril et de mai, la teneur en nitrate de sodium accumulé pendant l'hiver par les Spirogyres s'annule ou diminue suffisamment pour n'être plus décelée par les rayons X. Il est permis de penser que les Algues ont utilisé l'azote minéral pour leurs synthèses protéiques et que les ions Na^+ se sont combinés aux ions Cl^-. Si l'on admet que le calcium est nécessaire pour contrebalancer l'effet toxique du sodium, on peut expliquer la précipitation simultanée du chlorure de sodium et du carbonate de calcium; ce dernier peut aussi résulter de l'activité photosynthétique du végétal, l'absorption du gaz carbonique provoquant la transformation du bicarbonate en carbonate.

Le chlorure de sodium et la calcite ont persisté pendant cinq semaines, alors que les Spirogyres immergées dans l'eau du bassin contenue dans un ballon ont présenté des phénomènes de reproduction. L'algue subsiste

Equidistances réticulaires (en Å) *et intensités correspondantes, notées dans l'ordre décroissant par les lettres* FF, F, m, f, ff, fff, *du nitrate de sodium, du chlorure de sodium, de la calcite et des substances cristallines contenues dans les échantillons de* Spirogyra, *prélevés de novembre* 1963 *à mai* 1964.

Substances étalons.			*Spirogyra.*					
$NaNO_3$.	NaCl.	$CaCO_3$.	Novembre.	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.
–	–	–	6,13 fff	–	–	–	–	–
–	–	–	5,165 fff	–	–	–	5,161 fff	–
–	–	–	4,431 fff	–	4,371 fff	4,371 fff	4,329 fff	–
3,891 ff	–	–	3,895 ff	3,898 ff	3,914 ff	3,890 ff	–	–
–	–	**3,867** ff	–	–	–	–	**3,859** ff	–
–	–	–	3,445 ff	3,445 ff	3,451 ff	3,447 ff	3,433 ff	3,437 ff
–	–	–	–	3,351 fff	–	–	–	–
–	–	–	–	3,327 fff	3,326 fff	3,327 fff	3,306 ff	3,316 ff
–	*3,253* f	–	–	–	–	–	*3,348* f	*3,250* f
–	–	–	3,097 fff	3,107 fff	3,107 fff	3,109 fff	3,094 ff	3,091 ff
3,036 FF	–	**3,038** FF	3,042 FF	3,042 FF	3,043 FF	3,043 FF	**3,028** FF	**3,029** FF
–	–	–	–	2,856 fff	2,856 fff	2,965 fff	2,855 fff	–
2,803 f	*2,819* FF	–	2,805 f	2,812 f	–	2,809 f	*2,814* FF	*2,832* FF
–	–	–	2,726 fff	2,721 fff	2,746 fff	2,738 fff	2,719 fff	2,724 fff
–	–	–	2,583 fff	2,597 ff	2,599 ff	2,595 ff	2,591 ff	2,589 ff
2,535 m	–	–	2,536 m	2,541 m	2,541 m	2,540 m	–	–
–	–	**2,497** f	–	–	–	–	**2,490** f	**2,488** f
2,311 F	–	–	2,311 F	2,315 F	2,315 F	2,316 F	2,316 fff	–
–	–	**2,275** m	–	–	–	–	**2,279** m	**2,268** m
–	–	–	–	2,198 fff	2,156 fff	2,156 fff	–	–
2,124 m	–	–	2,126 m	2,127 m	2,126 m	2,128 m	–	–
–	–	–	–	2,111 fff	2,103 fff	2,103 fff	–	–
–	–	**2,097** f	–	–	–	–	**2,092** f	**2,107** f
–	*1,994* F	–	–	–	–	–	*1,990* F	–
1,946 ff	–	–	1,946 ff	1,949 ff	–	1,953 ff	1,943 fff	–
–	–	**1,913** m	–	–	–	–	**1,909** m	**1,905** m
1,896 m	–	–	1,898 m	1,900 m	1,900 m	1,900 m	–	–
1,880 f	–	–	1,880 f	1,883 f	1,881 f	1,882 f	–	–
–	–	**1,876** m	–	–	–	–	**1,872** m	**1,876** m
–	*1,701* ff	–	1,701 fff	–	–	–	–	–
1,651 m	–	–	1,652 m	1,653 m	1,654 m	1,653 m	–	–
1,628 f	*1,628* m	–	1,628 f	1,628 f	1,633 f	1,631 f	*1,625* m	–
–	–	**1,605** ff	–	–	–	–	**1,597** ff	**1,597** ff
1,544 ff	–	–	1,545 ff	1,546 ff	–	1,546 ff	–	–
1,505 fff	–	–	1,508 fff	1,507 fff	–	1,511 fff	–	–
1,489 ff	–	–	1,489 ff	1,489 ff	–	1,490 ff	–	–
1,464 m	–	–	1,465 m	1,464 m	1,469 m	1,466 m	–	–
–	–	–	–	1,425 fff	–	1,429 fff	1,422 fff	–
1,403 ff	*1,410* f	–	1,406 ff	1,405 ff	–	1,408 ff	*1,410* f	–

sans altération quelques jours dans l'eau distillée, sans donner toutefois de conjugaison; la plante conserve ses réserves de chlorure de sodium.

Les *Spirogyra* puisent donc dans le milieu extérieur les ions Na^+, Ca^{2+}, NO_3^-, Cl^- et CO_3^{2-}, accusant une perméabilité particulière de leurs cellules à ces ions; les mucilages favorisent sans doute la rétention des substances minérales. Les sels formés par cristallisation, spontanée ou provoquée par la dessiccation de la plante et qui s'apparentent par leur structure cristalline, peuvent toutefois être distingués par étude röntgénographique. Ces composés minéraux qui s'accumulent temporairement dans la cellule, participent vraisemblablement au métabolisme de l'algue.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4055; *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, nº 103, 1960, p. 39.

(2) D'après les analyses données par le Laboratoire d'Hydrologie de l'Institut d'Hygiène et de Bactériologie de Bourgogne et de Franche-Comté.

(3) En accord avec les données de divers auteurs : *Index to the X-ray powder data file*, Philadelphia, 1961, 7-271, 5-0586.

(4) C. R. Evans, *Chimie et structure cristalline*, Dunod, Paris, 1954, p. 220.

(5) M. Chadefaud, *Thèse Sc.*, Paris, 1935.

(6) D. R. Kreger, *Nature*, 180, 1957, p. 867.

(7) V. W. Proctor, *Amer. J. Botany*, 44, 1957, p. 141.

(8) R. Combes, S. Guilloux et F. Demailly, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2274.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
de la Faculté des Sciences de Caen
et *Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Importance de l'induction par carence en thymine sur la viabilité des bactéries exigeantes en thymine.* Note de Mme **Nicole Sicard**, présentée par M. Robert Courrier.

La carence en thymine entraîne, chez les bactéries exigeantes qui ne portent pas d'épisomes inductibles connus, une perte de viabilité. Pour une souche lysogène ou colicinogène, l'augmentation du taux de mortalité est d'autant plus important que le pourcentage de cellules induites est plus grand.

Dans une Note précédente [1], nous avions déjà constaté que la carence en thymine produit, chez les bactéries exigeantes en thymine (T^-) deux effets létaux : l'un commun à toutes les souches d'*Escherichia Coli* étudiées, l'autre additif, lié à la présence d'un épisome inductible, prophage ou facteur colicinogène. Nous avions comparé les survies de cultures carencées d'*E. coli* K 12 thymine-arginine-vitamine B_1^- ($T^-A^-B_1^-$) et ses dérivés lysogènes pour les phages λ non inductible ($\lambda\,ind^-$)$^+$ et λ inductible $(\lambda)^+$. L'absence en thymine provoque l'induction du prophage λ et modifie la viabilité, alors que la souche renfermant le prophage non inductible se comporte comme la souche d'origine. Un récent travail sur l'induction du facteur colicinogène de la souche, *E. coli* 15 T^- suggère de nouveau l'existence de deux effets additifs [2].

Poursuivant l'étude de l'effet létal dû à l'induction, nous avons noté la relation entre le pourcentage de cellules induites et les variations du nombre de bactéries survivantes, au cours de la carence en thymine.

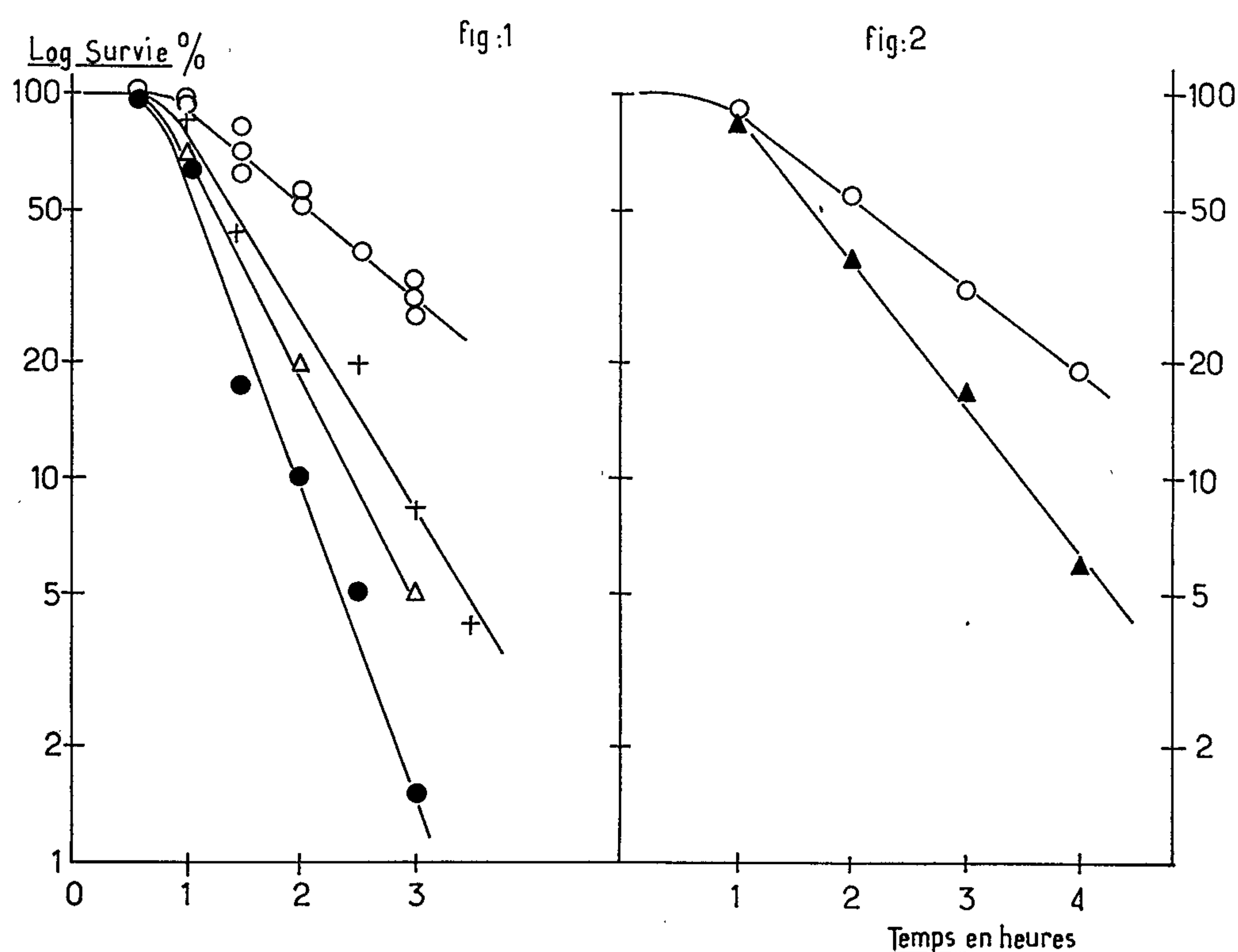
Une culture d'*E. coli* K 12 $T^-A^-B_1^-(\lambda)^+$ est diluée au vingtième dans un milieu minimal et mise à incuber dans un bain-marie à 37° [3]. Lorsque le nombre de cellules par millilitre atteint 10^8, les bactéries sont lavées et remises en suspension dans du milieu minimal ne contenant pas de thymine. Des échantillons sont prélevés toutes les 30 mn pour déterminer le nombre de bactéries capables de se multiplier et le nombre de centres infectieux après étalement avec une culture de la souche indicatrice *E. coli* C 600.

Si l'on compare différentes expériences, on observe que les courbes de survie en l'absence de thymine sont différentes et que, pour chacune d'elles, le taux maximal d'induction observé après 2 h 30 mn de carence, varie (*fig.* 1). Plus le pourcentage de cellules induites est élevé, plus la pente de la courbe est grande. On a ainsi une famille de courbes dont la première se confond avec celle de la souche d'origine non lysogène, ou encore, avec celle de la souche lysogène pour le phage non inductible ; un taux d'induction de 6 % maximal ne permet pas en effet de discerner une différence de sensibilité, compte tenu des erreurs dues à toutes les manipulations et au comptage des colonies. Les courbes de survie les plus fréquemment observées sont celles pour lesquelles le taux d'induction maximal est de 40 à 60 %.

L'effet létal de l'induction se révèle ainsi additif et d'autant plus important que l'induction est plus grande.

D'autre part, nous avons examiné dans les mêmes conditions, l'effet de la présence dans une bactérie T^- d'un facteur colicinogène.

La même souche d'origine *E. coli* K 12 $T^-A^-B_1^-$ a été rendue colicinogène par contact avec *E. coli* K 30 (col E_1)$^+$ (col V)$^+$ (4).



Cultures d'*E. coli* K 12 $T^-A^-B_1^-$ et dérivés, carencées en thymine.

Fig. 1.

E. coli K 12 $T^-A^-B_1^-$ } ○
Dérivé (λ Ind⁻)⁺ } ○
» (λ)⁺ induction 6 % } ○
» » 30 % : +
» » 40 % : △
» » 60 % : ●

Fig. 2.

E. coli K 12 $T^-A^-B_1^-$: ○
Dérivé (col)⁺ ▲

La carence en thymine provoque, là encore, une différence de viabilité entre les deux souches, l'une colicinogène, l'autre non (*fig.* 2). Le facteur colicinogène pour la colicine E_1 est induit. La quantité de colicine produite (après 1 h de post-incubation en présence de thymine) est maximale pour un temps de carence de 2 h.

L'interprétation de ces résultats est simple si l'on se rapporte au travail d'Ozeki et coll. ([5]). Il démontre ce qui avait été supposé depuis longtemps par analogie avec la production de phages par les bactéries lysogènes, à savoir qu'une bactérie qui produit de la colicine est incapable de se multiplier. L'induction révélée par la formation de colicine après étalement et incubation des bactéries en milieu complet, entraîne la mort des bactéries. Ceci explique que la carence en thymine, dont l'effet est inducteur, provoque une diminution de viabilité plus importante pour une souche colicinogène dont le facteur est inductible, que pour une souche non colicinogène. Ces résultats n'ont cependant pas été obtenus par d'autres auteurs ([6]); mais à partir des données publiées, on peut déduire que les expériences ont été effectuées sur des cultures en phase stationnaire et non pas exponentielle. L'induction est alors extrêmement tardive. D'autre part, si l'irradiation ultraviolette des souches colicinogènes ou non, ne met pas en évidence une nette différence de sensibilité entre les souches, c'est que la fraction de cellules induites obtenue d'après le nombre de lacunes, est au maximum de 22 % ([7]).

On peut supposer que l'induction serait fonction non seulement des propriétés de l'épisome, mais encore de l'état physiologique de la bactérie elle-même. Plus l'induction se produirait tôt au cours de la carence, plus l'effet létal additif serait manifeste.

L'acquisition d'un prophage ou d'un facteur colicinogène par une souche entraîne donc au cours de la carence en thymine, une perte de viabilité plus importante et cela d'autant plus que le pourcentage de cellules induites atteint au cours de l'expérience est plus grand.

([1]) N. Sicard et R. Devoret, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1417.
([2]) H. D. Mennigmann, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 16, n° 4, 1964, p. 373-378.
([3]) H. Barner et S. S. Cohen, *J. Bacteriology*, 68, 1954, p. 80-88.
([4]) Souche fournie par le Professeur P. Fredericq.
([5]) H. Ozeki, B. A. D. Stocker et H. de Margerie, *Nature*, 184, 1959, p. 337-339.
([6]) D. Luzzati et M. R. Chevallier, *Ann. Inst. Pasteur*, 1964 (sous presse).
([7]) P. Amati, *J. Molecular Biology*, 8, 1964, p. 239-246.

*(Laboratoire de Radiobiologie
de l'Institut National des Sciences et Techniques nucléaires,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)*

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 SEPTEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

A la demande de l'auteur, les plis cachetés acceptés au cours des séances du 11 octobre 1943 et du 18 octobre 1943, et enregistrés sous les n°s 11.928 et 11.931, sont ouverts par M. le **Président**.

Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de Chimie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— Par M. **Robert Courrier**, *Réflexions d'un endocrinologiste*, par lui-même; extrait de la *Revue générale des sciences*, t. LXX, nos 7-8, 1963.

— Par M. **Léon Velluz**, *Vie de Berthelot*; il s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

En 1889, voici quelque 75 ans, Louis Pasteur ayant dû se retirer pour de graves raisons de santé, l'Académie des Sciences élisait comme Secrétaire perpétuel, pour la Division des Sciences physiques et naturelles, Marcelin Berthelot. Berthelot s'était déjà fait connaître comme l'un des plus grands chimistes de son temps. On lui devait en particulier la première et remarquable synthèse totale de l'acétylène, réalisée en 1862 par l'union directe de l'hydrogène au carbone.

Berthelot n'était pas seulement un homme de laboratoire. Il était également un esprit libéral et un lettré accompli. Ami de Renan, il s'engagerait bientôt dans la vie politique et il serait à deux reprises ministre sous la jeune IIIe République.

Il m'a paru digne d'intérêt de retracer la vie de notre illustre confrère. C'est ce livre dont je fais hommage à l'Académie, en remerciant la famille de Marcelin Berthelot qui a bien voulu me donner, en cette circonstance, le secours de ses plus vivants témoignages.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Die Neubauten der Karl-Marx-Universität seit 1945 und die Geschichte der Universitätsgebäude : *Leipziger Universitätsbauten.*

2° *Telecommunications in Japan.*

3° Académie des Sciences du Kazakstan : *Spektral'nyï analiz mineral' nogo syr' ja.* (*Analyse spectrale des matières premières minérales*), par Sergeï Ksenofontovitch Kalinin et Emil' Efraimovitch Faïn.

4° Académie des Sciences de l'Estonie. Institut de chimie : *Sintetitcheskie moiouchtchie vechtchestva iz slantsevoï smoly* (*Substances synthétiques qu'on peut tirer du goudron de schiste*).

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'août 1964.

Centre national de la Recherche scientifique. *Rapport d'activité octobre* 1962-*octobre* 1963. Paris, 1963; 1 vol. 27 cm.

Ministère des Affaires culturelles. *Rapport des archives de Québec*, t. 41, Roch Lefebvre, 1963; 1 vol. 25,5 cm.

The proposed international biological program, an evaluation by an ad hoc Committee of the National Academy of Sciences. National research Council of the United States of America, 1964; 1 fasc. 28 cm.

Prvni pokus J. E. Purkynè o mezinarodni uznani žádost o cenu Académie des Sciences 1819, par Vladislav Kruta; 1 tirage à part 29,5 cm.

Perspectives de la Recherche scientifique au Nouveau-Québec, par Michel Brochu, in *Relations*, Montréal, novembre 1963-1964, 9 pages 30,5 cm.

Université de Moscou. Histoire de la Physique, par B. I. Spasskiĭ. Première et Deuxième parties. Moscou, 1963; 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

République du Congo. Ministère des Terres, Mines et Énergie. Gouvernement central, Direction du Service géologique, 1963. *Carte géologique à l'échelle du* 1/200 000. *Notice explicative de la feuille Inkisi* (degré carré S 6/15 — SB 33.10); 1 fasc. 26 cm et 6 planches 112,5 cm × 74,5 cm (présenté par M. Georges Poivilliers).

Zénobe Gramme (1826-1901), *créateur de la dynamo industrielle*, par Louis Chauvois. Université de Paris, Palais de la Découverte, série A 303, 1964; 1 fasc. 18 cm.

Gyroscopie théorique et expérimentale, application au guidage des engins, à la marine et à l'aéronautique, par André Tenot. Préface de M. A. Lamothe. Édition refondue. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1964; 1 vol. 24 cm.

Ciba foundation Colloquia on endocrinology. Vol. 15. *The aetiology of diabetes Mellitus and its complications*, edited by Margaret P. Cameron and Maeve O'Connor. London, Churchill Ltd, 1964; 1 vol. 21 cm.

Ciba foundation Study group nº 18. *Brain-Thyroid relationships* with special reference to thyroid disorders in honour of Prof. S. Artunkal, edited by Margaret P. Cameron and Maeve O'Connor. London, Churchill Ltd, 1964; 1 vol. 19 cm.

Les observatoires astronomiques et les astronomes. Supplément, par Fernand Rigaux. Bruxelles, Observatoire royal de Belgique, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Archives internationales de Physiologie et de Biochimie, t. 72, 1964, p. 211 : *Metabolism of dl-carnitine and croton-betaine in the chick embryo*, by W. G. Verly, S. Bricteux-Grégoire, P.-A. Flamée and S. Liébecq-Hutter; p. 267 : *Constituants osmotiquement actifs des muscles adducteurs d'*Ostrea edulis *adaptée à l'eau de mer ou à l'eau saumâtre*, par S. Bricteux-Grégoire, Gh. Duchâteau-Bosson, Ch. Jeuniaux et Marcel Florkin; p. 329 : *Chitine libre et chitine masquée dans les structures squelettiques d'Invertébrés*, par Ch. Jeuniaux; p. 517 : *Action de quelques oses sur la sécrétion de chitinase par la muqueuse gastrique isolée*, par G. Dandrifosse et E. Schoffeniels; p. 482 : *Contributions à la biochimie du ver à soie*. XXVIII. *Biosynthèse de Tréphalose à partir du pyruvate*, par S. Bricteux-Grégoire, Ch. Jeuniaux et Marcel Florkin. XXIX. *Composition du cocon, composition de sa séricine et teneur de l'hémolymphe en acides aminés libres, chez une race de* Bombyx mori *à cocon de séricine* (*race* Nd), par S. Bricteux-Grégoire, Gh. Duchâteau-Bosson, Ch. Jeuniaux et Marcel Florkin. Liège, Imprimerie Vaillant-Carmanne, 1964; 6 extraits 24 cm.

Biochimica et Biophysica Acta, t. 82, 1964, p. 518 : *La synthèse des acides aminés de la chaîne nerveuse ventrale du Homard*, par R. Gilles et E. Schoffeniels; p. 525 : *Action de la vératrine, de la cocaïne et de la stimulation électrique sur la synthèse et sur le pool des acides aminés de la chaîne nerveuse ventrale du Homard*, par R. Gilles et E. Schoffeniels; 2 extraits 24 cm.

Recherche des enzymes du cycle de l'uréogenèse chez l'Escargot Helix pomatia *L.*, par S. Bricteux-Grégoire et Marcel Florkin, in *Comp. Biochem. Physiol.*, t. 12, 1964, p. 55. London, Pergamon Press; 1 fasc. 24,5 cm.

Leonhardi Euleri opera omnia. Series secunda, volumen tricisimum, *Opera mechanica et astronomica.* Turici, Orill Fussli, 1964; 1 vol. 28,5 cm.

Academie of Sciences of the U. S. S. R. *Galactic coordinates l", b" of* 15504 *variable stars*, by L. Plaut. Moscow, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série A 302 : *Les aspects biologiques de la découverte*, par Georges Cuvier; A 304 : *Les centres modernes de recherche climatologique physique, biologique et médicale*, par Pierre Urbain; A 305 : *Les plantes et le médecin*, par Léon Binet; A 306 : *Problèmes posés par les résidus des pesticides dans l'alimentation*, par Georges Le Moan. Paris, 1964; 4 fasc. 18 cm.

Paraboloidul eliptic şi hiperbolic în constructii, de Aurel A. Beles si Mircea Soare. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

Republik Indonesia. Departemen Perindustrian Dasar/Pertambangan. Djawatan Geologi-Bandung. Publicasi teknik. Seri Geologi ekonomi, n° 1, 1960 : *Tanah diatomea di Indonesia*, par Juliar Thaib; n° 2, 1960 : *Cave deposits of phosphate rock in Central Djawa, Indonesia*, by Robert F. Johnson and Rab. Sukamto; n° 3, 1962 : *Penjelidikan geologi terhadap endapan batubara didaerah sungupselaro, di bagian utara pulau laut (Kalimantan Tenggara)*, by Soetarjo Sigit. Seri Paleontologi, n° 1, 1960 : *Hantkenine in the Nanggulan area. Collection of smaller foraminifera at the Paleontology Section of the Geological Survey of Indonesia*, by Hartono; n° 2, 1961 : *Notes on a new find of a Pithecanthropus mandible*, by S. Sartono. Peta Geologi Indonesia 1/5 000 000, 1962. I. *A Brief outline of the Geology of the Indonesian archipelago*, by Soetarjo Sigit. II. *Geological Map of Indonesia.* Scale 1/5 000 000, compiled by Th. H. F. Klompé. Publikasi Chusus, n° 1, 1963 : *Progress of Geological Survey and related activities in Indonesia in* 1960-1962, by Soetarjo Sigit. 7 fasc. 24,5 cm.

Cahiers du Pacifique, n° 6, juin 1964, Paris, Muséum national d'Histoire naturelle; 1 vol. 23 cm (présenté par M. Roger Heim).

Conseil international des Unions scientifiques. *Rapport* n° 6 du *Comité scientifique pour la Recherche antarctique. Sommaire des activités scientifiques pour l'année* 1963 *et des programmes de recherches scientifiques pour l'année* 1965. Paris, Comité national français des Recherches antarctiques, 1964; 1 fasc. 21 cm.

Dynamic, clinical, studies with radioisotopes. Proceedings of a symposium held at the Oak Ridge Institute of Nuclear Studies, October 21-25, 1963. U. S. Atomic energy Commission, 1964; 1 vol. 23 cm.

Noise analysis in nuclear systems. Proceedings of a symposium held at the University of Florida, November 4-6, 1963. U. S. Atomic energy Commission, 1964; 1 vol. 23 cm.

Energetica turbomotoarelor cu ardere internă, de V. Pimsner, C. A. Vasilescu si G. A. Rădulescu. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Terapeutica bolilor endocrine, de St.-M. Milcu. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Tratat de biochimie vegetală. Partea I : *Fitochimie*, vol. 1, de Cornel Bodea. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Punctia ganglionară în clinică, de D. Micu, P. Grozea, St. Maximilian si E. Mihăilescu. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Timusul, de Alfred D. Rusescu, R. Priscu, M. Georgmăneanu, V. Stănescu si I. Florea. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Emil Racoviță. Opere alese. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Œuvre mathématique, par S. Stoïlow. Éditions de l'Académie de la république populaire roumaine, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Metode de cercetare a solului, de Gr. Obrejanu, Juliana Serbanescu, A. Canarache si O. Manucă. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ANNEAUX. — *Anneaux d'intégrité de largeur finie.* Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Détermination de la structure d'anneaux d'intégrité de largeur finie ([1]) dont la fermeture entière est un anneau de valuation.

Tous les anneaux considérés sont des anneaux d'intégrité.

Lemme 1. — *Soient* A *et* B *deux sous-anneaux d'un corps* K *de largeur finie; alors, la largeur de l'anneau* $A \cap B$ *est inférieure à la somme des largeurs des anneaux* A *et* B.

On déduit du lemme 1, le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soient* $A_1, \ldots, A_n$ *des anneaux de valuation d'un corps* K; *alors, la largeur de l'anneau* $A = \bigcap_{i=1}^{n} A_i$ *est, au plus, n. Un anneau intégralement clos, de largeur n, est l'intersection de n anneaux de valuation de son corps des quotients.*

Un anneau A, intégralement clos, est intersection d'une famille d'anneaux de valuation, $(V_i)_{i\in I}$, de son corps des quotients telle que $V_i \not\subseteq V_j$, si $i \neq j$. Cette famille possède au moins n éléments, d'après la première partie du théorème. Elle possède, au plus, n éléments; sinon, un anneau B, intersection de $n+1$ anneaux V_i, $i \in I$ posséderait, d'après le théorème 11.11 de ([2]), $n+1$ idéaux maximaux, ce qui contredit le fait que la largeur de B est inférieure à n.

Théorème 2. — *Soient* A *un anneau de largeur n*, K *le corps des quotients de* A *et x un élément de* K, *entier sur* A. *Alors, x est racine d'un polynome unitaire, à coefficients dans* A, *de degré au plus n.*

Supposons l'anneau A local. Soit m le degré minimum des polynomes unitaires à coefficients dans A dont x est racine. On a

$$(1) \qquad x^m + a_1 x^{m-1} + \ldots + a_m = 0, \quad \text{où} \quad a_i \in A.$$

Supposons que $m > n$ et considérons les sous-A-modules monogènes de K : Ax^m, Ax^{m-1}, ..., Ax. Alors, x^m n'est pas contenu dans $Ax^{m-1} + \ldots + Ax$. Soit k le plus grand entier, $1 \leq k < m$, tel que

$$x^k \in Ax^m + \ldots + Ax^{k+1} + Ax^{k-1} + \ldots + Ax;$$

on a

$$(2) \qquad x^k = b_m x^m + \ldots + b_{k+1} x^{k+1} + b_{k-1} x^{k-1} + \ldots + b_1 x.$$

Les éléments $b_m, \ldots, b_{k-1}$ appartiennent à l'idéal maximal M de A. Compte tenu de (1), (2) s'écrit

$$x^k = c_{m-1} x^{m-1} + \ldots + c_{k+1} x^{k+1} + c_k x^k + c_{k-1} x^{k-1} + \ldots + c_0,$$

et $c_k = -b_m a_{m-k}$ appartient à M. Donc $1 - c_k$ est inversible dans A et x^{k+1} appartient à $Ax^m + \ldots + Ax^{k+2} + Ax^k + \ldots + Ax$, ce qui contredit le choix de k. Par conséquent, m est, au plus égal à n. Dans le cas général, soient $P_1, P_2, \ldots, P_r$, $r \leqq n$, les idéaux maximaux de A. Alors x est entier sur l'anneau A_{P_1}. On a

$$(3) \qquad sx^t + c_1 x^{t-1} + \ldots + c_t = 0, \quad \text{où} \quad t \leqq n, \quad s \text{ et } c_i \in A, \quad s \notin P_1.$$

Supposons que $s \notin P_2, \ldots, P_i$ et $s \in P_{i+1}$. Si $i = r$, s est inversible dans chaque anneau A_{P_j}, $j = 1, \ldots, r$, et, par suite, dans A. Si $i \neq r$, on a, puisque x est entier sur $A_{P_{i+1}}$:

$$(4) \qquad s'x^u + b_1 x^{u+1} + \ldots + b_u = 0, \quad \text{où} \quad u \leqq n, \quad s' \text{ et } b_i \in A, \quad s' \notin P_{i+1}.$$

Soit $h \in P_1 \cap \ldots \cap P_i$, $h \notin P_{i+1}$ et soit $v = \operatorname{Sup}(t, u)$; on a $v \leqq n$ et des égalités (3) et (4), il résulte

$$(hs' + s)x^v + d_1 x^{v-1} + \ldots + d_v = 0,$$

où

$$d_i \in A, \quad hs' + s \in A, \quad hs' + s \notin P_1, \ldots, P_i, P_{i+1}.$$

LEMME 2. — *Soit* A *un anneau transitif de largeur* n *dont la fermeture entière* $\tilde{A}$ *est un anneau de valuation du corps des quotients de* A*; alors, tout anneau compris entre* A *et* $\tilde{A}$ *est un* A*-module de type fini.* A *est dit transitif si toute chaîne d'anneaux compris entre* A *et* $\tilde{A}$ *est finie, si* I *et* J *étant deux idéaux de* $\tilde{A}$ *tels que* $I \subset J$ *et* $I \subset (B)$ *alors* $J \cap B \neq I$ *quel que soit l'anneau* B, $A \subseteq B \subseteq \tilde{A}$ *et si* A *et* $\tilde{A}$ *ont même corps résiduel.*

COROLLAIRE. — *Soit* A *un anneau transitif de largeur finie dont la fermeture entière* $\tilde{A}$ *est un anneau de valuation du corps des quotients de* A. *Soit* $m(A)$ *l'idéal maximal de* A. *Si l'on a* $\tilde{A}.m(A) = \tilde{A}.m(A)^2$, *alors,* $m(A)$ *est un idéal de l'anneau* $\tilde{A}$.

En effet, l'anneau $B = A + \tilde{A}.m(A)$ est, d'après le lemme 2, un A-module de type fini. D'après l'hypothèse, on a $B.m(A) = \tilde{A}.m(A)$. Donc $B = A + B.m(A)$ et $B = A$.

LEMME 3. — *Soit* A *un anneau transitif de largeur finie dont la fermeture entière* $\tilde{A}$ *est un anneau de valuation, discrète et de rang* 1, *du corps des quotients de* A. *Alors, l'idéal maximal* $m(A)$ *de* A *est un idéal de* A.

LEMME 4. — *Soit* A *un anneau dont la fermeture entière* $\tilde{A}$ *est un anneau de valuation du corps des quotients de* A. *La largeur de* A *est au plus égale à* n *si et seulement si, quels que soient les éléments inversibles* $y_1, \ldots, y_n$ *de* $\tilde{A}$, *on a*

$$y_i \in A + Ay_1 + \ldots + Ay_{i-1} + Ay_{i+1} + \ldots + Ay_n,$$

pour un indice i.

THÉORÈME 3. — *Soit* A *un anneau transitif dont la fermeture entière* $\tilde{A}$ *est un anneau de valuation du corps des quotients de* A. *Soit* $m(A)$ *l'idéal*

maximal de A. *La largeur de* A *est finie si et seulement si* $m(\mathrm{A})$ *est un idéal de* $\tilde{\mathrm{A}}$ *et* $\tilde{\mathrm{A}}/m(\mathrm{A})$ *est un* $\mathrm{A}/m(\mathrm{A})$*-espace vectoriel de dimension finie.*

Si l'anneau A est de largeur finie et si $\tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A}) = \tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A})^2$, le théorème résulte du corollaire du lemme 2. Si $\tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A}) \neq \tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A})^2$, alors $m(\tilde{\mathrm{A}}) \neq m(\tilde{\mathrm{A}})^2$, où $m(\tilde{\mathrm{A}})$ est l'idéal maximal de $\tilde{\mathrm{A}}$. Soit $\mathrm{Q} = \bigcap_{n=1}^{\infty} m(\tilde{\mathrm{A}})^n$. L'anneau A/Q est la fermeture entière de l'anneau $\mathrm{A}/(\mathrm{Q} \cap \mathrm{A})$. D'après le lemme 3, on a

$$\tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A}) \subset \mathrm{A} + \mathrm{Q}, \qquad \text{d'où} \qquad \tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A}) = m(\mathrm{A}) = \tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A})^2.$$

Puisque l'anneau $\mathrm{B} = \mathrm{A} + \tilde{\mathrm{A}}.m(\mathrm{A})$ est un A-module de type fini et que $\mathrm{B} = \mathrm{A} + \mathrm{B}.m(\mathrm{A})$, on a $\mathrm{B} = \mathrm{A}$ et $m(\mathrm{A})$ est un idéal de $\tilde{\mathrm{A}}$. La réciproque résulte du lemme 4.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) M. P. Brameret, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3605.
(2) M. Nagata, *Local rings*, Interscience Tracts in pure and applied mathematics, n° 13.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Sur une notion générale de cohomologie.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. René Garnier.

Suite exacte courte relative à un foncteur. Cohomologie pour une catégorie munie d'un idéal et dominée par une catégorie munie d'un idéal. Foncteurs de cohomologie relatifs à la catégorie des applications covariantes entre espèces de morphismes.

Cette Note fait suite à ([1]) dont nous reprenons les notations. Si $H^{\cdot}$ est une catégorie, nous désignons par $H^{\star}$ sa catégorie duale.

1. Complexes dans une catégorie munie d'un idéal.

Définition. — Soit $H^{\cdot}$ une catégorie; on appelle *idéal de* $H^{\cdot}$ une sous-classe J de H telle que $J.H \subset J$ et $H.J \subset J$.

Exemple. — $\mathcal{F}$ admet pour idéal la classe $J_{\mathcal{F}}$ des foncteurs $\Phi = (C^{\cdot}, \underline{\Phi}, S^{\cdot})$ tels que $\Phi(S) \subset C^{\cdot}_0$.

Soit Z l'anneau des entiers. Soit Δ la sous-catégorie libre du groupoïde $(Z \times Z)^{\perp}$ des couples d'entiers formée des $(j, i) \in Z \times Z$ tels que $j \leqq i$; on identifie (i, i) avec i. Soit $H^{\cdot}$ une catégorie et J un idéal de $H^{\cdot}$.

Définition. — On appelle *complexe de* $(H^{\cdot}, J)$ un foncteur K de Δ vers $H^{\cdot}$ tel que $K(j-1, j).K(j, j+1) \in J$ pour tout $j \in Z$.

Soit K un complexe de $(H^{\cdot}, J)$ et $E \in H^{\cdot}_0$; on définit un foncteur $K^{\star}_E$ de $\Delta^{\star}$ vers $\mathcal{M}$ en posant $K^{\star}_E(j, i) = \mathrm{Hom}_{H^{\cdot}}(E, K(j, i))$. On a

$$K^{\star}_E(n, n+1)\, K^{\star}_E(n-1, n)\, (K^{\star}_E(n-1)) \subset J.$$

Définition. — Un élément de $K^{\star}_E(n)$ est appelé *n-cochaîne de* K *vers* E; une n-cochaîne g de K vers E telle que $K^{\star}_E(n, n+1)\,(g) \in J$ est appelée un *n-cocycle de* K *vers* E et un élément de $K^{\star}_E(n-1, n)\;(K^{\star}_E(n-1))$, un *n-cobord de* K *vers* E.

Soit $\mathcal{K}(H^{\cdot}, J)$ la sous-catégorie pleine de la catégorie des transformations naturelles entre foncteurs de Δ vers $H^{\cdot}$ ayant pour unités les complexes de $(H^{\cdot}, J)$. Soit $\mathfrak{C}(H^{\cdot}, J) = H^{\cdot} \times \mathcal{K}(H^{\cdot}, J)^{\star}$.

Proposition. — *Pour tout* $n \in Z$, *il existe des foncteurs* C^n, Z^n *et* B^n *de* $\mathfrak{C}(H^{\cdot}, J)$ *vers* $\mathcal{M}$ *tels que* $C^n(E, K)$, $Z^n(E, K)$ *et* $B^n(E, K)$, *où* $E \in H^{\cdot}_0$ *et où* K *est un complexe de* $(H^{\cdot}, J)$, *soient respectivement les classes des n-cochaînes, des n-cocycles et des n-cobords de* K *vers* E.

Si $t = (h, (K', \tau, K)) \in \mathfrak{C}(H^{\cdot}, J)$; on a

$$C^n(t) = \mathrm{Hom}_{H^{\cdot}}(h, \tau(n))$$

et $Z^n(t)$ et $B^n(t)$ sont des restrictions de $C^n(t)$.

2. Suites exactes dans les catégories d'homomorphismes. — Soit $(\mathcal{C}^{\cdot}, p, \mathcal{H}^{\cdot})$ un foncteur; soient $\mathcal{C}'$ et $\mathcal{C}''$ deux sous-catégories de $\mathcal{C}^{\cdot}$ formées respectivement de monomorphismes et d'épimorphismes. Soit $\mathcal{J}$ un idéal de $\mathcal{H}^{\cdot}$ et $\mathcal{H}'$ une sous-catégorie de $\mathcal{H}^{\cdot}$.

DÉFINITION. — On appelle $(\mathcal{C}'', \mathcal{C}', p, \mathcal{J})$-*suite exacte courte* (²) un couple $(k, h) \in \mathcal{H}^{\bullet} \star \mathcal{H}^{\bullet}$ tel que $k.h \in \mathcal{J}$, que h soit une $(\mathcal{C}', p)$-injection, que k soit une $(\mathcal{C}'', p)$-surjection (³) et que, pour toute $(\mathcal{C}'', p)$-surjection k' telle que $k'.h \in \mathcal{J}$, il existe $g \in \mathcal{H}$ tel que $k' = g.k$.

Soit $\Pi = (\mathcal{M}, p, \mathcal{H}^{\bullet}, \mathcal{H}^{\bullet}_{\gamma})$ une catégorie d'homomorphismes. Soient $\mathcal{M}^i$ et $\mathcal{M}^s$ les sous-catégories de $\mathcal{M}$ formées des injections et des surjections respectivement. Si $(\bar{\rho}, j)$ est une $(\mathcal{M}^s, \mathcal{M}^i, p, \mathcal{J})$-suite exacte courte [on dira simplement une $(p, \mathcal{J})$-suite exacte courte] telle que

$$p(j) = (p(\mathrm{S}), \iota, p(s)), \quad \text{où} \quad s = \alpha(j) \quad \text{et} \quad \mathrm{S} = \beta(j),$$

et que $p(\bar{\rho})$ soit l'application $\tilde{\rho} : z \to z \bmod \rho$, où ρ est une relation d'équivalence sur $p(\mathrm{S})$, on appellera $\beta(\bar{\rho})$ la $\mathcal{J}$-*structure quotient de* S *par* s, notée S/s.

DÉFINITION. — On dira que Π est *à* $(\mathcal{H}', \mathcal{J})$-*suites exactes courtes* si, pour toute $(\mathcal{M}^i, p)$-injection j telle que $\alpha(j) \in \mathcal{H}^{\bullet}_0$ il existe une $(p, \mathcal{J})$-suite exacte courte de la forme (k, j).

THÉORÈME. — $(\mathcal{M}, p_{\mathcal{F}}, \mathcal{F}, \mathcal{F}_{\gamma})$ *est à* $(\mathcal{F}_g, \mathrm{J}_{\mathcal{F}})$-*suites exactes courtes, où* $\mathcal{F}_g$ *est la sous-catégorie pleine de* $\mathcal{F}$ *ayant pour unités les groupoïdes.*

On montre que, si $\mathrm{H}^{\bullet} \in \mathcal{F}_0$ et si $\mathrm{C}^{\bullet}$ est un sous-groupoïde de $\mathrm{H}^{\bullet}$, il existe une catégorie $\mathrm{H}^{\bullet}/\mathrm{C}^{\bullet}$ quotient strict de $\mathrm{H}^{\bullet}$ par la relation d'équivalence ρ bicompatible (³) sur $\mathrm{H}^{\bullet}$ engendrée par la relation d'équivalence

$$h \sim h' \text{ si, et seulement si, il existe } (k', h', h, k) \in \square(\mathrm{H}^{\bullet}; \mathrm{H}, \mathrm{C} \cup \mathrm{H}^{\bullet}_0),$$

et que $((\mathrm{H}^{\bullet}/\mathrm{C}^{\bullet}, \tilde{\rho}, \mathrm{H}^{\bullet}), (\mathrm{H}^{\bullet}, \iota, \mathrm{C}^{\bullet}))$ est une $(p_{\mathcal{F}}, \mathrm{J}_{\mathcal{F}})$-suite exacte courte.

DÉFINITION. — Soit $\mathrm{S} \in \mathcal{H}^{\bullet}_0$ et soit $\mathrm{M} \subset p(\mathrm{S})$. Soit $\mathrm{S}(\mathcal{H}')$ la classe des p-sous-structures s' de S telles que $s' \in \mathcal{H}'$; on dira que M *engendre une* p-*sous-structure* $\bar{s}'$ *de* S *dans* $\mathcal{H}'$ si la classe des $s' \in \mathrm{S}(\mathcal{H}')$ tels que

$$\mathrm{M} \cap (\cup p(\mathrm{S}(\mathcal{H}'))) \subset p(s')$$

admet $\bar{s}'$ pour plus petit élément relativement à la relation d'ordre :

$$s_1 \propto s \text{ si, et seulement si, } s_1 \text{ est une } p\text{-sous-structure de } s.$$

2. FONCTEURS DE COHOMOLOGIE. — Soient $\mathrm{H}^{\bullet}$ une catégorie, $\mathrm{H}'^{\bullet}$ une sous-catégorie de $\mathrm{H}^{\bullet}$ et J un idéal de $\mathrm{H}^{\bullet}$. Soit $\Pi = (\mathcal{M}, p, \mathcal{H}^{\bullet}, \mathcal{H}^{\bullet}_{\gamma})$ une catégorie d'homomorphismes; soit $\mathcal{H}'$ une sous-catégorie de $\mathcal{H}^{\bullet}$ et $\mathcal{J}$ un idéal de $\mathcal{H}^{\bullet}$. Soit D un foncteur de $\mathrm{H}'^{\bullet} \times \mathrm{H}^{\star}$ vers $\mathcal{H}^{\bullet}$ tel que $p.\mathrm{D}$ soit une restriction du foncteur $\mathrm{Hom}_{\mathrm{H}^{\bullet}}$. Soit $\mathfrak{C}'(\mathrm{H}^{\bullet}, \mathrm{J})$ la sous-catégorie de $\mathfrak{C}(\mathrm{H}^{\bullet}, \mathrm{J})$ formée des $(h, (\mathrm{K}', \tau, \mathrm{K}))$ tels que $h \in \mathrm{H}'$. Soit $\overline{\mathrm{C}}^n$ le foncteur de $\mathfrak{C}'(\mathrm{H}^{\bullet}, \mathrm{J})$ vers $\mathcal{H}$ tel que

$$\overline{\mathrm{C}}^n(h, (\mathrm{K}', \tau, \mathrm{K})) = \mathrm{D}(h, \tau(n)).$$

DÉFINITION. — On dira que $(\mathcal{H}', \mathcal{J}, \mathrm{D}, \mathrm{J})$ *admet* $\overline{\mathrm{H}}^n$ *pour foncteur de cohomologie d'ordre* n si les conditions suivantes sont vérifiées, où $(\mathrm{E}, \mathrm{K}) \in \mathfrak{C}'(\mathrm{H}^{\bullet}, \mathrm{J})_0$:

1° Il existe un foncteur $\overline{Z}^n$ de $\mathfrak{C}'(H^\cdot, J)$ vers $\mathcal{H}^\cdot$ tel que $p.\overline{Z}^n$ soit une restriction de Z^n et que $\overline{Z}^n(E, K)$ soit une p-sous-structure dans $\mathcal{H}$ de $\overline{C}^n(E, K)$.

2° $B^n(E, K)$ engendre une p-sous-structure $\overline{B}^n(E, K)$ de $\overline{Z}^n(E, K)$ dans $\mathcal{H}'$.

3° Il existe un foncteur $\overline{H}^n$ de $\mathfrak{C}'(H^\cdot, J)$ vers $\mathcal{H}^\cdot$ tel que $\overline{H}^n(E, K)$ soit une $\mathcal{J}$-structure quotient de $\overline{Z}^n(E, K)$ par $\overline{B}^n(E, K)$.

Supposons que $(\mathcal{H}', \mathcal{J}, D, J)$ admette un foncteur de cohomologie $\overline{H}^n$ et soit $S^\cdot \in \mathcal{F}_0$.

Définition. — On dira que $\overline{H}^n_{S^\cdot}$ est un *foncteur de cohomologie d'ordre n de* $S^\cdot$ *vers* $(\mathcal{H}', \mathcal{J}, D, J)$ si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° Il existe un foncteur L de $S^\cdot$ vers $\mathcal{H}(H^\cdot, J)$, appelé *foncteur résolution.*

2° $\overline{H}^n_{S^\cdot}$ est le foncteur de $H'^\cdot \times S^\cdot$ vers $\mathcal{H}^\cdot$ tel que

$$\overline{H}^n_{S^\cdot}(h', k) = \overline{H}^n(h', L(k)).$$

3. Applications. — Soit $\mathcal{A}_0$ la classe des foncteurs F de $\alpha(F)$ vers $\mathcal{F}$ tels que $(\alpha(F), F)$ soit une espèce de morphismes. Soit $\mathcal{A}$ la classe des (F', Φ, φ, F) tels que $F \in \mathcal{A}_0$, $F' \in \mathcal{A}_0$ et que (Φ, φ) définisse une application covariante de $(\alpha(F), F)$ vers $(\alpha(F'), F')$, munie de la loi de composition :

$$(F'', \Phi', \varphi', F').(F', \Phi, \varphi, F) = (F'', \Phi'.\Phi, \varphi'\varphi, F).$$

$\mathcal{A}$ est une catégorie admettant pour idéal $J_{\mathcal{A}}$ la classe des (F', Φ, φ, F) tels que

$$(S(F'), \varphi, S(F)) \in J_{\mathcal{F}}, \qquad \text{où} \quad S(F) = \sum_{e \in C';} F(e) \quad \text{et} \quad C' = \alpha(F).$$

Soit $(\mathcal{A}_{\mathcal{F}})_0$ la classe des espèces de structures $(C^\cdot, \overline{G})$ dominées dans (1) $(\overline{p}_{\mathcal{F}}, \overline{\mathcal{F}})$ et telles que $C^\cdot = \alpha(\overline{G})$. Soit $\mathcal{A}_{\overline{\mathcal{F}}}$ la catégorie des applications covariantes entre espèces de structures dominées dans $(\overline{p}_{\mathcal{F}}, \overline{\mathcal{F}})$ appartenant à $(\mathcal{A}_{\mathcal{F}})_0$. Si $(C^\cdot, \overline{G}) \in (\mathcal{A}_{\overline{\mathcal{F}}})_0$ et si, pour tout $f \in C$, on a

$$\overline{G}(f) = ((\overline{G}_1(e'), \overline{G}_2(e')), \overline{p}_{\mathcal{F}}\overline{G}(f), (\overline{G}_1(e), \overline{G}_2(e))),$$

posons

$$\overline{G}_i(f) = (\overline{G}_i(e'), \overline{p}_{\mathcal{F}}\overline{G}(f), \overline{G}_i(e)).$$

L'application

$$((C'^\cdot, \overline{G}'), (\Phi, \varphi), (C^\cdot, \overline{G})) \to (\overline{G}'_i, \Phi, \varphi, \overline{G}_i)$$

est un foncteur $p_i^{\mathcal{F}}$ de $\mathcal{A}_{\overline{\mathcal{F}}}$ vers $\mathcal{A}$. Soit $\mathcal{A}'$ une sous-catégorie de $\mathcal{A}$ et q un foncteur de $\mathcal{A}'$ vers $\mathcal{A}_{\overline{\mathcal{F}}}$ tel que $p_1^{\mathcal{F}} q(\mu) = \mu$ pour tout $\mu \in \mathcal{A}'$.

Proposition. — *Si* $F \in \mathcal{A}_0$, $G \in \mathcal{A}'_0$, $\overline{G} = q(G)$ et $\Lambda^\perp = S(\overline{G}_2)$, $(G.\mathcal{A}.F)^\perp$ *est une catégorie pour la loi de composition :*

$$(G, \Phi', \varphi', F) \perp (G, \Phi, \varphi, F) = (G, \Phi, \varphi' \perp \varphi, F)$$

si, et seulement si, $\Phi' = \Phi$ *et* $\alpha^\perp \varphi' = \beta^\perp \varphi$, *où*

$$\varphi' \perp \varphi(z) = \varphi'(z) \perp \varphi(z).$$

L'application

$$(\mu', \mu) \to \left((G'.\mathcal{A}.F')^{\perp}, \mathrm{Hom}_{\mathcal{A}}(\mu', \mu), (G.\mathcal{A}.F)^{\perp}\right),$$

où

$$F = \beta(\mu), \quad F' = \alpha(\mu), \quad G = \alpha(\mu') \quad et \quad G' = \beta(\mu'),$$

définit un foncteur D *de* $\mathcal{A}' \times \mathcal{A}^*$ *vers* $\mathcal{F}$.

THÉORÈME. — $(\mathcal{F}_g, J_{\mathcal{F}}, D, J_{\mathcal{A}})$ *admet un foncteur de cohomologie* $\overline{H}^n(q)$ *d'ordre n et il existe un foncteur de cohomologie* $\overline{H}^n_{\mathcal{F}}$ *de* $\mathcal{F}$ *vers* $(\mathcal{F}_g, J_{\mathcal{F}}, D, J_{\mathcal{A}})$, *construit à partir du foncteur* L *tel que* $L(C^{\cdot})$ *soit la résolution canonique* ([1]) *de* $C^{\cdot}$.

DÉFINITION. — On appelle $\overline{H}^n(q)$ le *foncteur de cohomologie d'ordre n relatif à* $(\mathcal{A}, q)$ et $\overline{H}^n(q)(G, K)$ la *catégorie de cohomologie d'ordre n de* K *vers* $q(G)$.

4. FONCTEURS DE COHOMOLOGIE CENTRALE. — Soit $G \in \mathcal{A}_0$, $C^{\cdot} = \alpha(G)$ et $\underline{G} = p_{\mathcal{F}}.G$. Soit $G(e)_d$ [resp. $G(e)_c$], où $e \in C^{\cdot}_0$, la sous-classe de $G(e)$ formée des z tels que $\alpha(z) = \beta(z) = s$ et que les conditions

$$f \in C, \quad e = \alpha(f), \quad e' = \beta(f), \quad z \in G(e) \quad \text{et} \quad z' \in fs.G(e').fs$$
$$[\text{resp.} \quad z \in G(e)_{\gamma} \quad \text{et} \quad z' \in fs.G(e')_{\gamma}.fs]$$

entraînent $z'.fz = fz.z'$.

PROPOSITION. — $G_d(e) = (G(e)^{\cdot}_d, \overline{G(e)}^{\cdot}_d)$ [*resp.* $G_c(e) = (G(e)^{\cdot}_c, G(e)^{\cdot}_c)$] *est une catégorie double* (*resp. un groupoïde double*). *De plus,* $(C^{\cdot}, G_d)$ *et* $(C^{\cdot}, G_c)$ *sont des espèces de structures dominées dans* $(\overline{p}_{\mathcal{F}}, \overline{\mathcal{F}})$, *où, pour tout* $f \in C$, *on a*

$$G_d(f) = \left(G_d(e'), \underline{G}(f)\iota, G_d(e)\right) \quad et \quad G_c(f) = \left(G_c(e), \underline{G}(f)\iota, G_c(e)\right).$$

DÉFINITION. — On appellera $(C^{\cdot}, G_c)$ le *centre de* G et $(C^{\cdot}, G_d)$ le *demi-centre de* G.

Soit $\mathcal{A}'_d$ (resp. $\mathcal{A}'_c$) la sous-catégorie de $\mathcal{A}$ formée des (F', Φ, φ, F) tels que, pour tout $e \in \alpha(F)_0$, on ait

$$\varphi(F_d(e)) \subset F'_d(\Phi(e)) \quad [\text{resp. } \varphi(F_c(e)) \subset F'_c(\Phi(e))].$$

L'application

$$(G', \Phi, \varphi, G) \to (G'_d, (\Phi, \varphi_d), G_d) \quad [\text{resp.} \to (G'_c, (\Phi, \varphi_c), G_c)],$$

où φ_d et φ_c sont des restrictions de φ, définit un foncteur q_d de $\mathcal{A}'_d$ (resp. q_c de $\mathcal{A}'_c$) vers $\mathcal{A}_{\overline{\mathcal{F}}}$.

DÉFINITION. — Le foncteur $\overline{H}^n(q_d)$ [resp. $\overline{H}^n(q_c)$] sera appelé *foncteur de cohomologie demi-centrale* (resp. *centrale*) *d'ordre n relatif à* $\mathcal{A}$.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1683.

([2]) Les suites exactes courtes permettent de définir des suites exactes quelconques; *voir* article à paraître dans *Colloque de Bruxelles*, 1964, qui montre comment les résultats de ([1]) rentrent dans le cadre de cette Note.

([3]) *Catégories et structures*, cours polycopié, Paris, 1964, et *Comm. Math. Helv.*, 38, 1963, p. 219-283.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Premier dérivé du foncteur* Hom *non abélien.* Note (*) de M. **Paul Dedecker**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Suite de trois Notes antérieures ([2]) notées I, II, III. Obstruction au relèvement d'un homomorphisme $f: G \to H'$ entre groupes non abéliens relativement à un épimorphisme $j: H \to H'$. Factorisation de l'obstruction d'Eilenberg-Mac Lane relative à l'extension d'un « noyau abstrait ». Catégories $\mathfrak{M}$ et $\mathfrak{N}$ des modules croisés. Deux foncteurs adjoints.

1. Soient $H_i = (H_i, \rho_i, \Pi_i, \Phi_i) = (H_i, \Pi_i)$ des modules croisés au sens de I. Un morphisme $F: (H_1, \Pi_1) \to (H_2, \Pi_2)$ est un couple $F = (g, \gamma)$, où $g: H_1 \to H_2$, $\gamma: \Pi_1 \to \Pi_2$ sont des homomorphismes de groupes tels que $\rho_2 \circ g = \gamma \circ \rho_1$; $\Phi_2(\gamma \times g) = g \circ \Phi_1$. D'où la catégorie $\mathfrak{M}$ des modules croisés. On a toujours $\rho_1(\mathit{Ker}\ g) \subset \mathit{Ker}\gamma$. Notons $\mathcal{G}$ la catégorie des groupes, $\mathfrak{A}$ celle des groupes abéliens. La construction des $\mathit{Ext}_{\Pi}(G, H)$ (III) correspond à un bifoncteur

$$(1.1) \qquad \mathcal{E}xt: \mathcal{G}^* \times \mathfrak{M} \to \mathcal{S}_{\odot},$$

où * indique la variance et où $\mathcal{S}_{\odot}$ désigne une catégorie dont les objets sont des ensembles munis d'un sous-ensemble d'éléments « neutres » avec, parmi eux, un élément privilégié « nul » et des morphismes évidents. De même, les $\mathcal{H}^n_{\Pi}(G, Z_{\text{II}})$ (III, 1) correspondent à un foncteur $\mathcal{G}^* \times \mathfrak{M} \to \mathcal{H}$ où $\mathcal{H}$ désigne la catégorie des groupoïdes abéliens. Compte tenu du théorème III, 4 on peut, dans (1.1), considérer que $\mathcal{S}_{\odot}$ est une catégorie d'ensembles à opérateurs dans $\mathcal{H}$.

Il est utile de se limiter à la sous-catégorie $\mathfrak{N} \subset \mathfrak{M}$ formée des mêmes objets, mais dont les morphismes $F = (g, \gamma)$ sont ceux dans lesquels γ est surjectif. Un morphisme F de $\mathfrak{M}$ ou $\mathfrak{N}$ est dit *nul* si g est trivial. Ces catégories deviennent ainsi des *catégories avec zéros* au sens de ([6]), généralisant celui de ([3]). Entre deux objets A, B de $\mathfrak{M}$ il y a toujours un morphisme nul, ce qui n'est pas le cas dans $\mathfrak{N}$; en outre, il peut y avoir plusieurs morphismes nuls reliant A et B.

Proposition 1. — *Pour tout morphisme* $F = (g, \gamma) \in \mathfrak{N}$ *on a les propriétés suivantes : 1° $g(H_1)$ est distingué et même Π_2-invariant dans H_2; 2° $\gamma\rho_1(H_1) = \rho_2 g(H_1)$ est normal dans Π_2; 3° le groupe quotient $\Pi_3 = \Pi_2/\gamma\rho_1 H_1$ opère sur $H_3 = H_2/gH_1$ faisant canoniquement de ce dernier groupe un module croisé. En outre,* F *admet dans* $\mathfrak{N}$ *le noyau* $(\mathrm{Ker}\, g, \Pi_1)$ *et le conoyau* $(H_2/gH_1, \Pi_2/\gamma\rho_1 H_1)$.

Proposition 2. — *Tout monomorphisme (resp. épimorphisme) normal* $F \in \mathfrak{N}$ *est caractérisé par la propriété suivante : g et γ sont injectifs dans $\mathcal{G}$ [resp. g est surjectif dans $\mathcal{G}$ et* $\mathrm{Ker}\gamma = \rho_1(\mathrm{Ker}\, g)$].

Dans cet énoncé la *normalité* est entendue au sens de ([3]) et ([4]).

Dans $\mathfrak{N}$ on appellera *suite exacte courte* une suite de morphismes

$$(1.2) \qquad \star \to (H_1, \Pi_1) \xrightarrow{I} (H_2, \Pi_2) \xrightarrow{J} (H_3, \Pi_3) \to \star,$$

où les ★ sont des *objets nuls* [i. e. des objets (H, Π) tels que H soit réduit à un seul élément] et où I et J sont un monomorphisme et un épimorphisme, tous deux normaux, satisfaisant aux conditions I = *Ker* J et J =, *Coker* I. On peut donc supposer que l'on a :

$$\Pi_1 = \Pi_2 = \Pi, \qquad I = (i,)_{\Pi_1}, \quad i : H_1 \subset H_2,$$
$$J = (j, \gamma), \qquad H_3 = H_2/H_1, \qquad \Pi_3 = \Pi' = \Pi/\rho_1 H_1,$$

j et γ étant les projections canoniques. Notons $Z_i = Z(H_i) = \overset{-1}{\rho_i}(1)$ le centre de (H_i, Π_i). On voit que le foncteur $Z : \mathfrak{N} \to \mathfrak{A}$ est *exact*, i. e. associe à (1.2) la suite exacte de groupes abéliens (et même de Π-modules) :

(1.3) $$0 \to Z_1 \to Z_2 \to Z_3 \to 0.$$

Exemple. — Les structures de module croisé définies dans II, 3 sur les termes de la suite exacte (II, 3.1) en font une suite exacte courte dans $\mathfrak{N}$.

Les résultats de II, 3 se généralisent à une suite (1.2). Par exemple, si $\varphi \in Hom(G, \Pi)$ et si $\theta = \gamma \circ \varphi$, on a la suite exacte de poulpes :

(1.4) $$\star \to Hom_{\varphi, \Pi}(G, H_1) \xrightarrow{I_0} Hom_{\varphi, \Pi}(G, H_2) \xrightarrow{J_0} Hom_{\theta, \Pi'}(G, H_3).$$

2. La suite (1.2) permet de préciser la structure de l'ensemble $\mathcal{E}xt_{\Pi}(G, H_1)$ qui résulte du théorème III, 4. Notons d'abord qu'un même ensemble $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{\theta}(G, H_1)$, $\theta \in Hom(G, \Pi')$, peut contenir plusieurs extensions inessentielles correspondant à des relèvements $\varphi \in Hom(G, \Pi)$ appartenant à des composantes distinctes du groupoïde $\Gamma om_{\Pi}(G, H_1)$. L'ensemble $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{\theta}(G, H_1)$ ne devient donc un groupe qu'après avoir choisi un relèvement φ [7]. Un tel choix est immédiat lorsqu'on étudie la suite (1.4) et justifie les énoncés ci-après. Ensuite, parmi les éléments de $Hom(G, \Pi')$ i. e. les unités du groupoïde $\Gamma om_{\Pi'}(G, H_3)$ se trouvent les crêtes $\theta = \varkappa(\Sigma_1)$ des extensions $\Sigma_1 \in \mathcal{E}xt_{\Pi}(G, H_1)$ (III, 2.3). Or deux crêtes η appartenant à une même composante connexe $[\theta]$ de ce groupoïde opèrent de façon identique sur Z_1 et induisent donc des groupes $H^2_{\eta}(G, Z_1)$ canoniquement isomorphes. Les ensembles $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{\eta}(G, H_1)$ correspondants admettent une réunion $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{[\theta]}(G, H_1)$ sur laquelle opère un seul groupe noté $H^2_{[\theta]}(G, Z_1)$. Rappelons que la composante $[\theta]$ est formée des unités à gauche des éléments du poulpe $Hom_{\theta, \Pi'}(G, H_3) \subset \Gamma om_{\Pi'}(G, H_3)$.

Proposition 3. — *L'ensemble* $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{[\theta]}(G, H_1)$ *est un poulpe de tête* $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{\theta}(G, H_1) \approx H^2_{[\theta]}(G, Z_1)$.

3. Nous avons défini, comme élément nul dans l'ensemble $\mathcal{E}xt_{\Pi}(G, H)$, l'élément neutre correspondant au produit direct. En choisissant comme élément nul l'extension correspondant à un produit croisé

$$H \times_{\varphi} G, \quad \varphi \in Hom(G, \Pi),$$

on obtient un nouvel objet de $\mathcal{S}_{\odot}$ qui sera noté $\mathcal{E}xt_{\varphi, \Pi}(G, H)$.

THÉORÈME 4. — *A la suite exacte* (1.2) *correspond une application*

(4.1) $$\Delta_1 : \mathit{Hom}_{\theta,\Pi'}(G, H_3) \rightarrow \mathcal{E}xt_{\varphi,\Pi}(G, H_1)$$

jouissant des propriétés suivantes : 1° *un élément* $f_3 \in \mathrm{Hom}_{\theta,\Pi'}(G, H_3)$ *est dans l'image de* J_0 *si et seulement si* $\Delta_1(f_3)$ *est une extension inessentielle;* 2° *elle envoie* $\mathrm{Hom}_{\theta,\Pi'}(G, H_3)$ *dans* $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{(\theta)}(G, H_1)$ *par un homomorphisme de poulpes;* 3° *l'homomorphisme* d_1, *induit entre les têtes, donne lieu au diagramme commutatif suivant :*

(4.2) $$\begin{array}{ccccc} hom_{\theta,\Pi'}(G, H_3) \approx & \mathit{Hom}_{\theta}(G, Z_3) & \xrightarrow{d_1} & \mathcal{E}xt_{\Pi}^{\theta}(G, H_1) \\ & \downarrow & & \downarrow \approx \\ & H_{\theta}^{1}(G, Z_3) & \xrightarrow{\delta_1} & H_{\theta}^{2}(G, Z_1) \end{array}$$

dans lequel δ_1 *est associé à la suite* (1.3), *les flèches verticales étant canoniques;* 4° *le bras du poulpe de départ contenant* f_3 *est envoyé dans le bras* $\mathcal{E}xt_{\Pi}^{\eta}(G, H_1)$ *du poulpe d'arrivée caractérisé par* $\eta = (\rho_3 f_3) \circ \theta$.

COROLLAIRE 5. — *Les classes d'éléments du poulpe* $\mathrm{Hom}_{\theta,\Pi}(G, H_3)$ *ayant même image dans* $\mathcal{E}xt_{\varphi,\Pi}(G, H_1)$ *sont les orbites relatives à l'action du noyau de* d_1, *ou encore, relatives à l'action de* $\mathrm{Hom}_{\varphi}(G, Z_2)$.

La suite (1.4) peut donc être prolongée par

(4.3) $$\ldots \rightarrow \mathit{Hom}_{\theta,\Pi'}(G, H_3) \xrightarrow{\Delta_1} \mathcal{E}xt_{\varphi,\Pi}(G, H_1) \xrightarrow{I_1} \mathcal{E}xt_{\varphi,\Pi}(G, H_2) \xrightarrow{J_1} \mathcal{E}xt_{\Pi'}(G, H_3).$$

On vérifie qu'un élément de $\mathcal{E}xt_{\varphi,\Pi}(G, H_1)$ est dans l'image de Δ_1 si et seulement si son image par I_1 est nulle; qu'un élément de $\mathcal{E}xt_{\varphi,\Pi}(G, H_2)$ est dans l'image de I_1 si et seulement si l'image par J_1 est neutre.

THÉORÈME 6. — *Pour toute suite exacte* (1.2), *la suite* (1.4) *prolongée par* (4.3) *est encore exacte dans le sens déduit de ce qui précède.*

4. Supposons maintenant que (H_1, Π_1) soit abélien au sens de III, 1. Il s'ensuit que $\Pi_3 = \Pi' = \Pi$, $\gamma = 1_{\Pi}$, $\theta = \varphi$ et que $\Omega = \Pi'_3 = \Pi_3/\rho_3 H_3$ est un groupe opérant sur $H_1 = Z_1$ aussi bien que sur Z_3. Tout élément $\Sigma_3 \in \mathcal{E}xt_{\theta}(G, H_3)$ représenté par un cocycle (ψ, f_3) (*voir* III, 3) définit un homomorphisme $\omega : G \xrightarrow{\psi} \Pi \rightarrow \Omega$ qui n'est autre que la crête $\varkappa(\Sigma_3)$. Remontons f_3 en une application $f : G \times G \rightarrow H_2$ telle que $j \circ f = f_3$. Le couple $(\psi, f) \in C_{\Pi}^{2}(G, H_2)$ n'est pas en général un cocycle : il vérifie la condition (III, 3.1) : $\psi(s) \circ \psi(t) = \rho_2 f(s, t) \circ \psi(st)$ mais, quant à (III, 3.2), il existe une application $h : G \times G \times G \rightarrow H_1$, en général non triviale, telle que

$$^{\psi(s)}f(t, u) . f(s, tu) = h(s, t, u,) . f(s, t) . f(st, u).$$

Il résulte des calculs suivants que h est un 3-cocycle de G à valeurs dans H_1 relativement à l'action de G sur H_1 associée à ω, $^{\omega(s)}h = {}^{\psi(s)}h$, $s \in G$, $h \in H_1$:

$$\begin{aligned} &^{\psi(s)}h(t, u, v) + h(s, t, u) + h(s, tu, v) \\ &\quad = {}^{\psi(s)}[{}^{\psi(t)}f(u, v) . f(t, uv) . f(tu, v)^{-1}] . h(s, tu, v) . [f(s, tu) . f(st, u)^{-1} . f(s, t)^{-1}] \\ &\quad = [f(s, t) . {}^{\psi(st)}f(u, v) . f(s, t)^{-1} . {}^{\psi(s)}f(t, uv) \ldots][{}^{\psi(s)}f(tu, v) \ldots] . [f(s, tu) \ldots] \\ &\quad = f(s, t) . [h(st, u, v) + h(s, t, uv)] . f(s, t)^{-1}. \end{aligned}$$

En outre, la classe $[\omega, h]$ de ce 3-cocycle dépend seulement de Σ_3, d'où :

THÉORÈME 7. — *Si dans* (1.2) (H_1, Π_1) *est abélien, il existe une application*

$$\Delta_2 : \mathcal{E}xt_{0,\Pi}(G, H_3) \to \mathcal{H}^3_\Omega(G, H_1), \qquad \Delta_2(\Sigma_3) = [\omega, h],$$

jouissant des propriétés suivantes : 1° *elle est compatible avec les opérations de* $\mathcal{H}^2_\Omega(G, Z_3)$ *sur le premier ensemble et avec l'opérateur*

$$\delta_2 : \mathcal{H}^2_\Omega(G, Z_3) \to \mathcal{H}^3_\Omega(G, Z_1)$$

associé à (1.3); 2° *l'extension* Σ_3 *est dans l'image de* J_1 *si et seulement si* $\Delta_2(\Sigma_3)$ *est une unité du groupoïde* $\mathcal{H}^3_\Omega(G, H_1)$.

La première condition implique, en particulier, que $\Delta_2(\Sigma_3) \in H^3_\omega(G, H_1)$.

5. Reprenons les notations de III, 1-2. D'après R. Baer ([1]), l'application $\varkappa$ (III, 2.3) n'est pas surjective. Généralisant un résultat de Eilenberg-Mac Lane ([5]), on peut associer à tout $\theta \in Hom(G, \Pi')$ une obstruction $\mathfrak{o}(\theta) \in H^3_\theta(G, Z_H)$ telle que $\mathcal{E}xt^\theta_\Pi(G, H)$ soit non vide si et seulement si $\mathfrak{o}(\theta)$ est nulle. Cette obstruction est donc une application

$$\mathfrak{o} : Hom(G, \Pi') \to \mathcal{H}^3_{\Pi'}(G, Z_H).$$

Notons que $\Pi' = \Pi/\rho(H)$, $\rho(H) = H/Z_H$.

THÉORÈME 8. — *L'obstruction* $\mathfrak{o}$ *est composée des applications*

$$Hom_{\Pi'}(G, \Pi/\rho H) \overset{\Delta_1}{\to} \mathcal{E}xt_\Pi(G, H/Z_H) \overset{\Delta_2}{\to} \mathcal{H}^3_{\Pi'}(G, Z_H).$$

De plus, $\mathcal{E}xt^\theta_\Pi(G, H)$ *n'est autre que l'image réciproque de* $\Delta_1(\theta)$ *par l'application canonique* $\mathcal{E}xt(G, H) \to \mathcal{E}xt(G, H/Z_H)$.

6. THÉORÈME 9. — *Il existe des foncteurs adjoints*

$$K : \mathcal{M} \to \mathcal{G}, \qquad J : \mathcal{G} \to \mathcal{M}$$

tels que, pour tout $H = (H, \Pi) \in \mathcal{M}$ (*resp. pour tout* $G \in \mathcal{G}$), $K(H)$ [*resp.* $J(G)$] *représente le foncteur* $\Gamma om(-, H)$ [*resp.* $\Gamma om(G, -)$].

On a $K(H) = H \times_\varphi \Pi$, tandis que $J(G)$ est une version non abélienne de l'idéal d'augmentation de l'anneau de groupe de G.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) R. BAER, *Math. Nachrichten*, 2, 1949, p. 317-327.

([2]) P. DEDECKER, I, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2384; II, *Ibid.*, 258, 1964, p. 1117; III, *Ibid.*, 258, 1964, p. 4891.

([3]) B. ECKMANN et P. HILTON, *Group-like structures*, II, 5.10; *Math. Ann.*, 151, 1963, p. 150-186.

([4]) F. HOFMANN, *Bayerische Akad. Wiss.*, 1960, p. 163-204.

([5]) S. MAC LANE, *Homology*, chap. IV, Springer, Berlin, 1963.

([6]) O. WYLER, *Weakly exact categories*, Univ. New Mexico, 1963.

([7]) Je dois cette remarque à M. Franz Kamber.

(*Institut de Mathématiques,*
13, *place Philippe-Lebon, Lille.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur un critère d'existence et de stabilité de solutions périodiques : Application à des problèmes du premier et du second ordre.* Note (*) de M. **Michel Jean**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les solutions d'une équation différentielle $f(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ldots, x^{(n)}, t) = 0$ sont représentées géométriquement par un champ de courbes intégrales dans R^{n+1}. Lorsque f est soumise à des conditions convenables de régularité, on dispose d'une relation locale dans la section instantanée. L'examen de cette relation permet de mener une étude systématique et à l'aide d'un critère qui lui est associé de tirer des conclusions sur l'existence et la stabilité des solutions périodiques.

1. Soit $f(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ldots, x^{(n)}, t) = 0$, (E), une équation différentielle d'ordre n où le temps intervient de manière explicite. (E) satisfait aux conditions suivantes :

Soit dans R^{n+1}, $\vec{X}^\star = (x, \dot{x}, \ddot{x}, \ldots, x^{(n)})$,

et dans $R^{n+1} \times T$, $(\vec{X}^\star, t)$, T ensemble $t > \tau$.

1° f est une fonction continue de $(\vec{X}^\star, t)$;

2° les dérivées de tous ordres de f sont continues pour tout $(\vec{X}^\star, t)$, sauf éventuellement pour les $\vec{X}^\star$ vérifiant l'une quelconque parmi une suite de relations $d_k(\vec{X}^\star) = 0$, (D_k), $(k = 1, 2, \ldots)$, et pour une suite de valeurs $t = t_h$. d_k est une fonction continue de $\vec{X}^\star$.

3° $\inf \partial f/\partial x^{(n)} > 0$.

A toute solution $x(t)$ de (E) on fait correspondre une courbe intégrale Γ d'équation $\vec{X}(t) = \overrightarrow{U(X^\star)}$, $\vec{X} = (x_1, x_2, \ldots, x_n, x_{n+1})$. $\vec{U}$ satisfait aux conditions suivantes :

4° $\vec{U}$ est continue pour tout $\vec{X}^\star$;

5° les dérivées de tous ordres de $\vec{U}$ sont continues pour tout $\vec{X}^\star$, sauf éventuellement pour ceux vérifiant une des relations (D_k);

6° $\vec{U}$ possède une fonction inverse pour tout $\vec{X}$.

En portant l'expression de $\vec{X}^\star$ en fonction de $\vec{X}$ dans (E) et dans (D_k), on obtient respectivement $s(\vec{X}, t) = 0$, équation de la surface S_t lieu des points des courbes intégrales Γ où le temps possède la valeur t, et $q_k(\vec{X}) = 0$, équations de surfaces Q_k. Les surfaces Q_k et S_{t_h} sont les lieux des points où les dérivées de f ne sont pas continues.

Dans l'ouvert O ne contenant pas les Q_k et les S_{t_h} on définit d'une manière cinématique un vecteur vitesse $\vec{V} = \dot{\vec{X}}$.

Soit A_0B_0 un arc régulier tracé sur une surface S_{t_0}. Les points des courbes intégrales Γ s'appuyant sur A_0B_0, où le temps possède la valeur t, dessinent un arc AB sur la surface S_t. L'arc A_0B_0 est engendré par la circulation d'un élément differentiel $\overrightarrow{dl}_0$. Les courbes intégrales portées par $\overrightarrow{dl}_0$ projettent sur S_t un élément différentiel $\overrightarrow{dl}$ dont la circulation engendre AB. Notons $(d/dt)_\Gamma$ l'opérateur dérivée première le long de la courbe intégrale. Dans O, $\overrightarrow{dl}$ vérifie le long de Γ la relation différentielle :

$$\left(\frac{d}{dt}\overrightarrow{dl}\right)_\Gamma = \mathrm{J}\,\overrightarrow{dl}$$

J, matrice de Jacobi du champ de vecteurs vitesse.

On reconnaît dans cette formule une écriture généralisée de l'équation aux variations. Les conditions citées au paragraphe 1 fixent son domaine de validité. Sous cette forme différentielle elle est facilement utilisable et dispense des réserves usuelles sur la petitesse des perturbations.

En traversant une Q_k ou une S_{t_h}, les courbes intégrales peuvent subir une « réfraction ». Le comportement de $\overrightarrow{dl}$ est simple dans deux cas :

a. au voisinage d'une S_{t_h}, $(t = t_h)$.

Alors :

$$\lim_{t\to t_h-} \overrightarrow{dl} = \lim_{t\to t_h+} \overrightarrow{dl};$$

b. au voisinage d'une Q_k, $(t = t_q)$, où $\overrightarrow{V}$ jouit de la propriété suivante :

— le premier vecteur non nul tangent à Γ est $\overrightarrow{V}^{(r)}$ $(t \to t_q-,\ t \to t_q+,\ r = 0, 1, 2, \ldots)$

$$\lim_{t\to t_q-} \overrightarrow{V}^{(r)} = \lim_{t\to t_q+} \overrightarrow{V}^{(r)}.$$

Alors :

$$\lim_{t\to t_q-} \overrightarrow{dl} = \lim_{t\to t_q+} \overrightarrow{dl}.$$

2. Lemme. — *Soit* (E) *une équation différentielle* $f(x, \dot{x}, \ddot{x}, \ldots, x^{(n)}, t) = 0$, *dans une représentation* $\overrightarrow{X}$, *les conditions citées dans le paragraphe* 1 *étant satisfaites. De plus* $f(t + T) = f(t)$ *pour* $t > \tau$.

Si les hypothèses suivantes sont vérifiées sur les courbes intégrales Γ correspondant aux solutions de (E) qui prennent leurs conditions initiales dans un domaine Δ :

1.1. Il existe $\nu \geq 0$ tel que :

$$dl\,(t_0 + \mathrm{NT}) \leq \left[\exp\int_{\Gamma_{t_0}}^{t_0+\mathrm{NT}} -\nu\, dt\right] dl\,(t_0), \qquad dl = \left(\overrightarrow{dl}.\overrightarrow{dl}\right)^{\frac{1}{2}}$$

pour tout N entier, à partir d'un certain rang.

1.2. Soit $I_N = \int_{t_0+(N-1)T}^{t_0+NT} \nu \, dt$. Il n'existe pas de sous-suite I_{N^*} tendant vers zéro lorsque $N^* \to \infty$.

Alors toutes les solutions issues de Δ, lorsque t croît indéfiniment, sont asymptotiques à une même solution périodique de période T [1].

3. En adoptant le point de vue précédemment exposé, l'application directe du lemme permet d'établir les théorèmes suivants :

3.1. *Soit* $g(x, \dot{x}) = F(t)$, (E), *une équation différentielle du premier ordre.* (E) *satisfait aux conditions suivantes :*

1° g est une fonction continue par rapport à l'ensemble des variables x, $\dot{x}$, pour toutes les valeurs de x, $\dot{x}$;

2° les dérivées de tous ordres de g sont continues pour toutes les valeurs de x, $\dot{x}$, sauf éventuellement pour celles vérifiant l'une quelconque parmi une suite de relations, $d_k(x, \dot{x}) = 0$, (D_k) $(k = 1, 2, \ldots)$. d_k est continu par rapport à l'ensemble des variables x, $\dot{x}$;

3° $F(t)$ est continu pour $t > \tau$;

4° Les dérivées de F sont continues, sauf éventuellement pour une suite de valeurs $t = t_h$;

5° $F(t + T) = F(t)$ pour $t > \tau$;

6° inf $\partial g / \partial \dot{x} > 0$, inf. $(\partial g / \partial x)/(\partial g / \partial \dot{x}) > 0$.

Alors (E) possède une solution périodique et une seule. Sa période est T. Toutes les solutions tendent asymptotiquement vers celle-ci lorsque t croît indéfiniment [2].

3.2. *Soit* $\dot{x} + F(\ddot{x}) + x = p(t)$, (E). (E) *satisfait aux conditions suivantes :*

1° $F(\dot{x})$ est une fonction continue pour toutes les valeurs de $\dot{x}$.

2° Les dérivées de $F(\dot{x})$ sont continues pour tout x sauf éventuellement pour une suite de valeurs, $\dot{x} = \dot{x}_k$.

3° $p(t)$ est continue pour $t > \tau$;

4° Les dérivées de $p(t)$ sont continues pour $t > \tau$ sauf éventuellement pour une suite de valeurs $t = t_h$;

5° $p(t + T) = p(t)$ pour $t > \tau$;

6° inf. $dF/d\dot{x} > 0$.

Alors (E) possède une solution périodique et une seule. Sa période est T. Toutes les solutions tendent asymptotiquement vers celle-ci lorsque t croît indéfiniment [3].

(*) Séance du 1er juin 1964.

[1] J. L. Massera, *Duke Math. J.*, 17, 1950, p. 457-475.

[2] J. L. Massera, *Obcervaciones sobre las soluciones periodicas de ecuaciones diferenciales. Pubilic. Inst. Math. y Estad. Facultad de Ingenieria Montevideo*, II, n° 2, p. 44.

[3] R. Caccioppoli et A. Ghizzetti, *Ricerche asintotiche per una particolare equazione differenziale non lineare. Mem. R. Acc. d'Italia*, 7, n° 3, 1942, p. 427-440.

(*Centre de Recherches physiques, Faculté des Sciences, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *De la connexion d'ordre supérieur.*

Note (*) de M. **Ngô Van Quê**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans cette Note, on dégage quelques notions fondamentales de la théorie de la connexion d'ordre supérieur. Ces notions ont des applications qui seront exposées ultérieurement.

Si W est une variété différentiable (C^∞) munie d'une application p différentiable, surjective et partout de rang maximal sur une autre variété différentiable V, $J_k(W)$ ou $J_k(W, V, p)$ désignent la variété différentiable des jets d'ordre k des sections de V dans W par rapport à p.

Soit $E(V, p)$ un fibré vectoriel différentiable sur la variété V, nous savons que $J_k(E)$ est un fibré vectoriel différentiable sur V avec la projection « source » [*voir* ([1])].

Proposition 1. — *Pour tout* k, $J_k : E \to J_k(E)$ *est un foncteur covariant dans la catégorie des fibrés vectoriels différentiables sur* V, *les morphismes de cette catégorie étant des* V-*morphismes différentiables de fibrés vectoriels sur* V. *Et nous avons cette suite exacte suivante :*

$$o \to E \otimes S^k(T^*) \to J_k(E) \xrightarrow{\rho} J_{k-1}(E) \to o,$$

où le produit tensoriel est le produit tensoriel au sens de Whitney des fibrés vectoriels sur V *et* $S^k(T^*)$ *est le produit tensoriel symétrique de* k *exemplaires de* T^*, *le dual du fibré tangent* T *ou* T(V) *de* V*; l'application* ρ *est l'application canonique qui associe à tout jet le jet d'ordre inférieur.*

Nous savons que E est un fibré associé au sens de Ehresmann ([2]) au groupoïde de Lie Π, le groupoïde de tous les isomorphismes linéaires de fibre sur fibre de E. Rappelons ([3]).

Définition 1. — Une G-structure sur E, c'est la donnée d'un sous-groupoïde de Lie Φ de Π avec G, un groupe de Lie isomorphe au groupe d'isotropie de Φ. Nous disons encore alors que E est associé à Φ.

Proposition 2. — *Si* E *est un fibré vectoriel associé au groupoïde de Lie* Φ, $J_k(E)$ *est un fibré vectoriel associé au groupoïde de prolongement* $\tilde{\Phi}^k$: $\tilde{\Phi}^k \subset J_k(\Phi, V, a)$ *tel que le jet* $X \in \tilde{\Phi}^k$ *si et seulement si* $bX \in \Pi_k(V)$, a *et* b *étant les projections de source et but de* Φ *sur l'espace* V *des unités de* Φ, bX *désignant la composition naturelle des jets et* $\Pi_k(V)$ *l'espace des jets inversibles d'ordre* k *de* V.

$\tilde{\Phi}^k$ admet canoniquement un foncteur surjectif sur le groupoïde produit $\Phi \times \Pi_k(V)$; et si G le groupe d'isotropie de Φ, le groupe d'isotropie $\tilde{G}^k$ de $\tilde{\Phi}^k$ est un produit semi-direct de $G \times L_n^k$ par le groupe $T_{n,e}^k(G)$

des jets d'ordre k de R_n dans G avec source en o et but à l'élément neutre de G (n étant la dimension de V).

1. Connexion d'ordre supérieur. — Dans un groupoïde de Lie Φ sur V, un élément de connexion d'ordre k au sens de Ehresmann ([4]), c'est

$$X \in J_k(\Phi, V, a)$$

tel que le but de X, $\beta(X)$, est égal à l'unité $\widetilde{\alpha(X)}$, $\alpha(X)$ est la source de X notée aussi x et $bX = \tilde{j}^k_x$, le jet de la contraction de V sur x.

Proposition 3. — *L'espace* Q *de tous les éléments de connexion d'ordre* k *de* Φ *est, par la projection source* α *sur* V, *un espace fibré différentiable de fibre* $T^k_{n,e}(G)$, *associé à* $\tilde{\Phi}^k$.

Définition 2. — Une connexion d'ordre k dans Φ, c'est la donnée d'une section différentiable de cet espace fibré Q.

Proposition 4. — *Toute connexion d'ordre* k *dans* Φ *est équivalente à une réduction de* $\Phi \times \Pi_k(V)$ *dans* $\tilde{\Phi}^k$.

Si Φ est un groupoïde de Lie muni d'un foncteur φ surjectif sur un autre groupoïde de Lie Φ', une réduction de Φ' dans Φ est la donnée d'un foncteur injectif φ' de Φ' dans Φ tel que $\varphi \circ \varphi'$ soit le foncteur identité de Φ'.

Théorème 1. — E *étant un fibré vectoriel associé à* Φ, *une connexion d'ordre* k *dans* Φ *détermine canoniquement un « splitting » de la suite exacte*

$$(a) \qquad o \to J^0_k(E) \to J_k(E) \xrightarrow{\rho} E \to o,$$

où ρ *est le morphisme canonique correspondant à l'application « but ».*

Et inversement tout « splitting » de cette suite exacte détermine canoniquement une connexion d'ordre k *dans le groupoïde de Lie* Π *de tous les isomorphismes de fibre sur fibre de* E.

Ce théorème 1 nous permet de donner cette définition équivalente dans un sens évident à la définition 2 :

Définition 2'. — Une connexion d'ordre k dans un fibré vectoriel E, c'est la donnée d'un « splitting » de la suite (a).

C'est celle qu'a considérée Libermann ([1]).

2. Loi de dérivation généralisée. — A tout fibré vectoriel E, désignons par $\underset{\sim}{E}$ le faisceau correspondant des sections successivement différentiables. Ceci dit, il existe un opérateur D qui applique $\underset{\sim}{J_k(E)}$ dans $\underset{\sim}{J_{k-1}(E) \otimes T^*}$:

$$\sigma \in \underset{\sim}{J_k(E)}, \qquad D(\sigma) = \sigma - j^1(\rho\sigma)$$

le deuxième membre est un élément de $\underset{\sim}{J_{k-1}(E) \otimes T^*}$, en sachant que $J_k(E)$ s'injecte naturellement dans $J_1[J_{k-1}(E)]$ et, d'après la suite de la proposition 1,

$$o \to J_{k-1}(E) \otimes T^* \to J_1[J_{k-1}(E)] \to J_{k-1}(E) \to o.$$

PROPOSITION 5. — *L'opérateur* D, *appelé encore le connecteur associé à la suite pour tout k :*

$$o \to E \otimes S^k(T^*) \to J_k(E) \to J_{k-1}(E) \to o$$

est caractérisé par ces deux propriétés :

a. $\sigma \in J_k(E)$, $D(\sigma) =$ *section nulle si et seulement si* σ *est une section intégrable, c'est-à-dire qu'il existe une section locale s de* E *telle que* $\sigma = j^k s$;

b. $f \in \Lambda^0(V)$, *faisceau des fonctions différentiables sur* V

$$D(f\sigma) = f D(\sigma) + \rho(\sigma) \otimes df.$$

Il est à remarquer que D se prolonge en un opérateur de $J_k(E) \otimes \Lambda^p T^*$ dans $J_{k-1}(E) \otimes \Lambda^{p+1} T^*$:

$$D(\sigma \otimes \omega) = D(\sigma) \overline{\wedge} \omega + \rho(\sigma) \otimes d\omega,$$

où, si $\sigma \otimes \theta$ un élément de $J_{k-1}(E) \otimes T^*$,

$$(\sigma \otimes \theta) \overline{\wedge} \omega = \sigma \otimes (\theta \wedge \omega).$$

DÉFINITION 3. — La loi de dérivation correspondante à la connexion d'ordre k dans E, connexion donnée par le relèvement $\lambda : E \to J_k(E)$, est, par définition, l'opérateur

$$D^k \circ \lambda : \ E \to E \otimes \Lambda^k T^*.$$

3. CONNEXION D'ORDRE SUPÉRIEUR DANS LE FIBRÉ TANGENT. — Le crochet de Poisson des champs de vecteurs détermine une structure de faisceau d'algèbre de Lie sur T(V). Et, d'après les calculs de Libermann ([5]), cette structure donne canoniquement des morphismes linéaires :

$$\gamma : \ J_k^0(T) \wedge J_k^0(T) \to J_k^0(T)$$

et

$$\tau : \ J_k(T) \wedge J_k(T) \to J_{k-1}(T).$$

DÉFINITION 4. — Soit λ le relèvement : $T \to J_k(T)$, d'une connexion d'ordre k dans T, nous appelons par définition la torsion de la connexion, le morphisme linéaire :

$$\tau \circ \lambda : \ T \wedge T \to J_{k-1}(T).$$

Soit Π, c'est encore $\Pi_1(V)$, le groupoïde de tous les isomorphismes linéaires de fibre sur fibre de T.

LEMME 1. — *Si s est une section locale de* V *dans* Π *par rapport à la projection a, et tel que* $b \circ s = \varphi$, *un difféomorphisme local de* V, *on a* $[sX, sY] = s[X, Y]$ ([,] le crochet de Poisson), *chaque fois que* X *et* Y *dans* T *tel que* sX *et* sY *aient un sens, si et seulement si* $s = j^1 \varphi$.

Enfin, rappelons que $\Pi_{k+1}(V)$ est canoniquement un sous-groupoïde de Lie de $\tilde{\Pi}^k$. Et soit X un élément de $\tilde{\Pi}^k$, il transforme une fibre de $J_k(T)$

sur une autre, et par sa projection sur $\tilde{\Pi}^{k-1}$, il transforme de même une fibre de $J_{k-1}(T)$ sur une autre; alors le lemme précédent nous permet de démontrer la proposition avec les notations évidentes :

PROPOSITION 6. — *Soit* $X \in \tilde{\Pi}^k$, X *est dans* $\Pi_{k+1}(V)$ *si et seulement si*

a. $\gamma \circ X = X \circ \gamma$;

b. $\tau \circ X = X \circ \tau$.

THÉORÈME 2. — *Une connexion d'ordre k sur* T *sans torsion (la torsion étant le morphisme linéaire nul) détermine une réduction de* $\Pi_1(V)$ *dans* $\Pi_{k+1}(V)$. *Et inversement, toute réduction de* $\Pi_1(V)$ *dans* $\Pi_{k+1}(V)$ *détermine sur* T *une connexion d'ordre k sans torsion.*

Ce théorème est déjà connu dans le cas d'ordre 1 (Kobayashi).

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) P. LIBERMANN, *Sur la géométrie des prolongements des espaces fibrés vectoriels* (*Colloque C. N. R. S.*, Grenoble, 1963).

(2) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1755.

(3) NGÔ VAN QUÊ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2061.

(4) C. EHRESMANN, *Sur les connexions d'ordre supérieur* (*Atti del V Cong. d. Un. Math. Italiana*, Torino, 1956).

(5) P. LIBERMANN, *Bull. Soc. math. France*, 87, 1959.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Un type de connexion linéaire invariante sur un espace homogène.* Note de M. **Nguyen-Van-Hai**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Relations entre une forme quadratique invariante non dégénérée et la connexion linéaire qu'elle définit. Conditions de l'existence d'un type de connexion linéaire invariante. Généralisation au cas d'un espace homogène non réductif d'un théorème de M. A. Lichnerowicz sur une connexion définie par une forme quadratique invariante non dégénérée ([1]).

Soit $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ un espace homogène, où $\mathcal{G}$ est un groupe de Lie connexe et effectif et $\mathcal{H}$, le groupe d'isotropie supposé connexe au point $x_0 = pe$ de V_n. Pour les notations, on se réfère aux précédentes Notes ([2]).

1. On suppose qu'il existe en $x_0 = pe$ une forme quadratique Q_{x_0} non dégénérée invariante par le groupe linéaire d'isotropie $\tilde{\mathcal{H}}$ en x_0.

Au moyen des transformations de $\mathcal{G}$, cette forme quadratique Q_{x_0} définit sur V_n une métrique pseudo-riemannienne invariante par $\mathcal{G}$. Soit g le tenseur symétrique invariant correspondant. On sait que g définit sur V_n une connexion linéaire ivvariante par $\mathcal{G}$ sans torsion et telle que la dérivation covariante relative à cette connexion du tenseur g soit nulle. Nous désignerons par Γ cette connexion définie par g.

On considère sur $\mathcal{G}$ les champs de vecteurs invariants à droite Z^d_μ, $\mu \in G$ et sur V_n, l'algèbre de Lie des champs de Killing Z_μ. On a

$$\mu \in G, \qquad (Z_\mu)_{x_0} = p\,(Z^d_\mu)_e = p\mu.$$

Soient D la dérivation covariante relative à la connexion linéaire invariante Γ et $\gamma : G \to E$ l'application linéaire associée à Γ définie par

$$\lambda,\ \mu \in G, \qquad (D_{Z_\lambda} Z_\mu)_{x_0} = \gamma(\mu)\,p\lambda.$$

Quels que soient les champs de Killing Z_λ, Z_μ, Z_ν (λ, μ, $\nu \in G$), on a d'après les hypothèses :

$$(1) \qquad Z_\lambda g(Z_\mu, Z_\nu) = g([Z_\lambda, Z_\mu], Z_\nu) + g(Z_\mu, [Z_\lambda, Z_\nu]),$$

relation qui exprime l'invariance par $\mathcal{G}$ du tenseur g,

$$(2) \qquad Z_\lambda g(Z_\mu, Z_\nu) = g(D_{Z_\lambda} Z_\mu, Z_\nu) + g(Z_\mu, D_{Z_\lambda} Z_\nu),$$

$$(3) \qquad [Z_\lambda, Z_\mu] = D_{Z_\lambda} Z_\mu - D_{Z_\mu} Z_\lambda,$$

relations qui traduisent respectivement le fait que $Dg = 0$ et que Γ est à torsion nulle. On obtient en combinant ces trois relations :

$$2g(D_{Z_\nu} Z_\mu, Z_\lambda) = g([Z_\nu, Z_\mu], Z_\lambda) + g([Z_\nu, Z_\lambda], Z_\mu) + g([Z_\mu, Z_\lambda], Z_\nu).$$

Par suite, au point $x_0 = pe$ de V_n, on a finalement

$$(4) \qquad g(\gamma(\mu)p\nu + \gamma(\nu)p\mu,\ p\lambda) = -g(p[\nu, \lambda], p\mu) - g(p[\mu, \lambda], p\nu),$$

$$(5) \qquad \gamma(\mu)p\nu - \gamma(\nu)p\mu \quad = \quad p[\mu, \nu].$$

Si ρ désigne la représentation linéaire de l'algèbre de Lie H du groupe $\mathcal{H}$ dans T_{x_0}, on sait que pour toute application linéaire γ associée à une connexion linéaire Γ de V_n on a

$$\sigma \in H, \qquad \gamma(\sigma) = \rho(\sigma).$$

Ainsi, $\gamma(\sigma)$, $\sigma \in H$, est indépendant de toute métrique pseudo-riemannienne qui existe par hypothèse sur V_n. On est conduit à considérer une décomposition de G en somme directe : $G = H + M$, où M désigne un sous-espace vectoriel supplémentaire de H dans G.

En remplaçant dans les relations (4) et (5) les éléments λ, μ, ν de G par leurs composantes respectives λ_M, μ_M, ν_M dans M, on obtient

$$(4') \qquad g(\gamma(\mu_M)p\nu + \gamma(\nu_M)p\mu, p\lambda) = -g(p[\nu_M, \lambda_M], p\mu) - g(p[\mu_M, \lambda_M], p\nu),$$

$$(5') \qquad \gamma(\mu_M)p\nu - \gamma(\nu_M)p\mu \quad = \quad p[\mu_M, \nu_M].$$

D'autre part, les équations (1), (2) et (5) donnent

$$(6) \qquad \lambda, \mu, \nu \in G, \qquad g(\gamma(\lambda)p\mu, p\nu) + g(p\mu, \gamma(\lambda)p\nu) = 0,$$

ce que nous exprimons en disant que $\gamma(\lambda)$ est un endomorphisme de T_{x_0} antisymétrique par rapport au tenseur symétrique non dégénéré g. Posons

$$(7) \qquad \lambda, \mu \in G \qquad B(\lambda)p\mu = p[\lambda, \mu_M],$$

$B(\lambda)$ désignant un endomorphisme de T_{x_0} correspondant à λ. Par suite, on a

$$\sigma \in H, \qquad B(\sigma) = \rho(\sigma) = \gamma(\sigma)$$

et

$$\lambda, \mu \in G, \qquad B(\lambda_M)p\mu = -B(\mu_M)p\lambda.$$

Choisissons une base dans T_{x_0} et désignons par S la matrice de g, par $\overset{-1}{S}$ son inverse au cas où $g \neq 0$, par $p\lambda$ la matrice de $p\lambda$ et par $(p\lambda)^*$ sa transposée. Avec ces notations, les relations (4′) et (5′) entre le tenseur g et la connexion linéaire Γ qu'il définit s'expriment sous la forme matricielle suivante :

$$(8) \qquad \mu, \nu \in G, \qquad \gamma(\mu_M)p\nu + \gamma(\nu_M)p\mu = -\overset{-1}{S} B(\mu_M)^* S p\nu - \overset{-1}{S} B(\nu_M)^* S p\mu,$$

$$(9) \qquad \mu, \nu \in G, \qquad \gamma(\mu_M)p\nu - \gamma(\nu_M)p\mu = B(\mu_M)p\nu.$$

Le second membre de (8) s'annule si et seulement si

$$\lambda, \mu, \nu \in G, \qquad g(p\mu, B(\nu_M)p\lambda) + g(p\nu, B(\mu_M)p\lambda) = 0,$$

soit, d'après (7),

$$\nu, \mu, \nu \in G, \qquad g(p\mu, B(\lambda_M)p\nu) + g(p\nu, B(\lambda_M)p\mu) = 0,$$

ce qui exprime avec la relation (6) que $B(\lambda)$, pour tout $\lambda \in G$, est un endomorphisme de T_{x_0} antisymétrique par rapport au tenseur g.

Nous supposons maintenant que $B(\lambda)$, pour tout $\lambda \in G$, est un endomorphisme de T_{x_0} antisymétrique par rapport au tenseur g. Les relations (8) et (9) deviennent

(10) $$\mu, \nu \in G, \qquad \gamma(\mu_M) p\nu + \gamma(\nu_M) p\mu = 0,$$

(11) $$\mu, \nu \in G, \qquad \gamma(\mu_M) p\nu - \gamma(\nu_M) p\mu = B(\mu_M) p\nu.$$

On en déduit

$$\mu, \nu \in G, \qquad \gamma(\mu_M) p\nu = \frac{1}{2} p[\mu_M, \nu_M].$$

Par conséquent, dans le cas où le produit scalaire dans T_{x_0} défini par le tenseur g est invariant par les endomorphismes $B(\lambda)$, quel que soit $\lambda \in G$, la connexion linéaire Γ sans torsion associée au tenseur g et invariante par $\mathcal{G}$ s'esprime par la relation

(12) $$\mu, \nu \in G, \qquad \gamma(\mu) p\nu = \rho(\mu_H) p\nu + \frac{1}{2} p[\mu_M, \nu_M].$$

2. Revenons aux données du début : $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$, avec $\mathcal{G}$ connexe, effectif et $\mathcal{H}$ connexe. Soit une décomposition de G en somme directe : $G = H + M$. Considérons une application linéaire $\tilde{\gamma}$ de G dans l'espace E des endomorphismes de T_{x_0} définie par

(12') $$\mu, \nu \in G, \qquad \tilde{\gamma}(\mu) p\nu = \rho(\mu_H) p\nu + \frac{1}{2} p[\mu_M, \nu_M].$$

Pour que $\tilde{\gamma}$ définisse sur V_n une connexion linéaire sans torsion invariante par $\mathcal{G}$, il faut et il suffit que $\tilde{\gamma}$ vérifie les deux relations

(13) $$\mu, \nu \in G, \qquad \tilde{\gamma}(\mu) p\nu - \tilde{\gamma}(\nu) p\mu = p[\mu, \nu],$$

(14) $$\sigma \in H, \mu \in G, \qquad [\rho(\sigma), \tilde{\gamma}(\mu)] = \tilde{\gamma}([\sigma, \mu]).$$

Des calculs de vérification permettent de voir que (13) est satisfaite en même temps que la relation

(14') $$\sigma, \mu_H \in H, \qquad [\rho(\sigma), \tilde{\gamma}(\mu_H)] = \tilde{\gamma}([\sigma, \mu_H]).$$

En fin de compte, il faut et il suffit que

(15) $$\sigma \in H, \quad \mu, \lambda \in G, \qquad \rho([\sigma, \mu_M]) p\lambda + \rho([\sigma, \lambda_M]) p\mu = 0.$$

Nous énonçons ainsi la proposition suivante :

Proposition I. — *Sur un espace homogène* $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ (*$\mathcal{G}$ connexe, effectif et $\mathcal{H}$ connexe*) *s'il existe dans l'algèbre de Lie* G *de* $\mathcal{G}$ *un sous-espace vectoriel* M *supplémentaire de* H *tel que*

$$G = H + M, \qquad H \cap M = \{0\},$$
$$\sigma \in H, \quad \lambda, \mu \in G, \qquad \rho([\sigma, \lambda_M]) p\mu + \rho([\sigma, \mu_M]) p\lambda = 0,$$

alors on peut définir sur V_n *une connexion linéaire* $\tilde{\gamma}$ *sans torsion invariante par* $\mathcal{G}$ *au moyen d'une application linéaire* $\tilde{\gamma}$ *de* G *dans l'espace* E *des endomorphismes de* T_{x_0} *par la relation*

$$\lambda, \mu \in G, \qquad \tilde{\gamma}(\mu) p\lambda = \rho(\mu_H) p\lambda + \frac{1}{2} p[\mu_M, \lambda_M].$$

Nous appellerons $\tilde{\gamma}$ ainsi définie la connexion linéaire de type spécial de V_n.

Les résultats du paragraphe 1 peuvent être énoncés dans la

PROPOSITION II. — *Soit un espace homogène* $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ ($\mathcal{G}$ *connexe, effectif et* $\mathcal{H}$ *connexe) admettant une connexion linéaire de type spécial* $\tilde{\gamma}$. *On suppose qu'il existe en* x_0 *une forme quadratique* Q_{x_0} *non dégénérée invariante par le groupe linéaire d'isotropie. Pour que la connexion linéaire* Γ *sans torsion définie par le tenseur symétrique* g *associé à cette forme quadratique* Q_{x_0} *coïncide avec la connexion linéaire de type spécial* $\tilde{\gamma}$, *il faut et il suffit que les endomorphismes* $B(\lambda)$, *quel que soit* $\lambda \in G$, *soient antisymétriques par rapport au tenseur* g.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris, 1958.

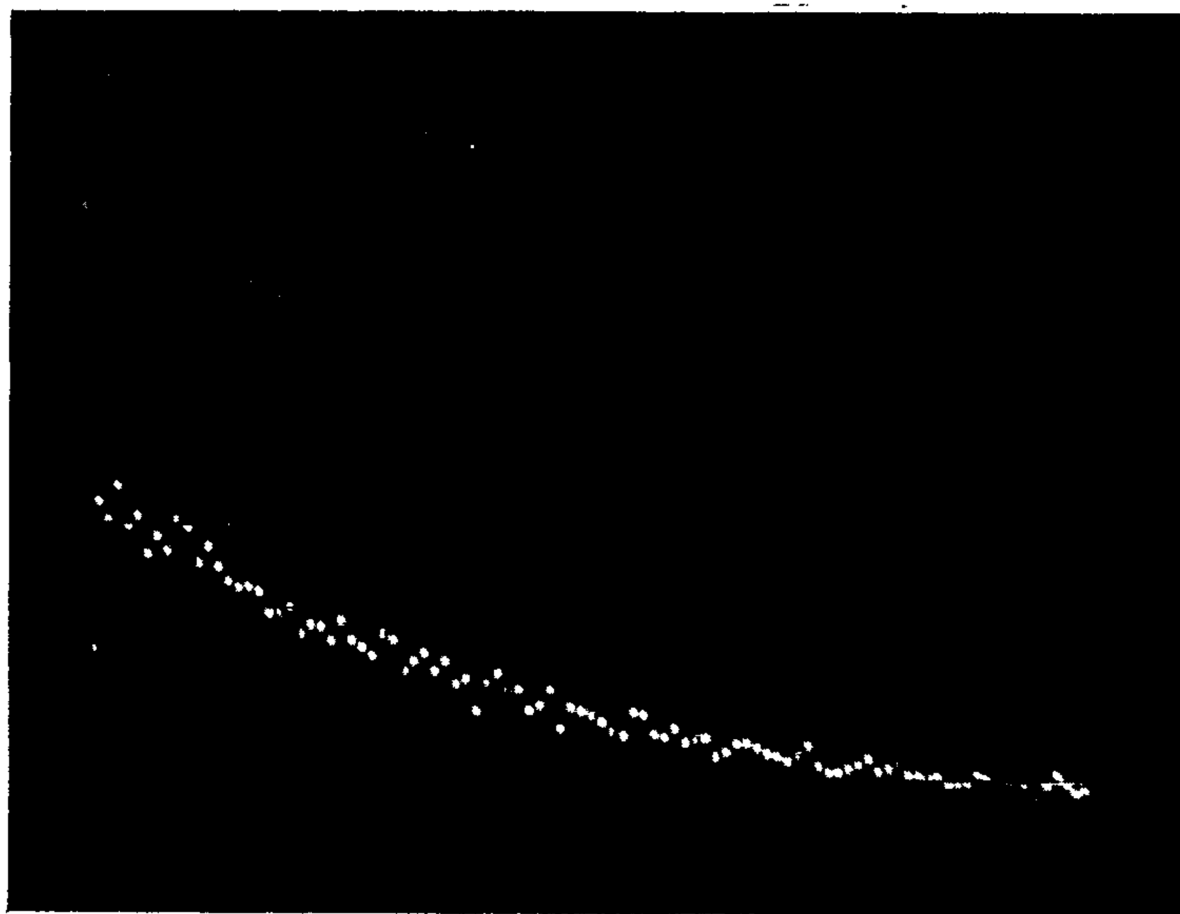
(2) NGUYEN-VAN-HAI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3952 et 259, 1964, p. 49.

6, *Le-dinh-Duong, Hue, Viet Nam.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Aspect statistique des écoulements diphasés.* Note (*) de M. **Claude Lackmé**, transmise par M. Louis Néel.

On montre qu'il existe un critère de nature statistique permettant de suivre les transitions qui s'opèrent entre les divers types d'écoulement en double phase.

L'écoulement diphasé est réalisé en injectant de l'air à la base d'une conduite verticale où s'écoule de l'eau. L'air est amené sous pression dans une chambre annulaire dont la paroi intérieure, qui est la conduite d'eau elle-même, est percée de multiples petits trous de quelques dixièmes de millimètre de diamètre. Les bulles qui se forment à chaque trou se détachent lorsqu'elles atteignent une certaine grosseur et s'élèvent dans l'eau. Suivant les débits respectifs de l'air et de l'eau, on observe diverses configurations d'écoulement : bulles isolées, bouchons résultant de la coalescence des bulles, enfin écoulement annulaire où le liquide n'apparaît que comme un film mouillant la paroi. Les changements de régime s'accompagnent de phénomènes complexes qu'on se propose de suivre par des méthodes statistiques.



Cliché 1. — Cas des bulles isolées.

La présence d'air en un point de la conduite est décelée en matérialisant ce point par l'extrémité d'un conducteur électrique dont cette seule partie est dénudée. Dans le circuit qui se referme normalement par l'eau, la présence d'air à la pointe provoque l'interruption du passage du courant. La sonde ainsi constituée a été placée dans l'axe de la conduite à 1 m

au-dessus de l'injection d'air et l'on a analysé le train d'impulsions associé au passage des bulles.

1° Jusqu'à un très faible débit d'air (variable d'ailleurs suivant le débit d'eau qu'on superpose), les bulles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour être indépendantes. L'analyse de la loi de leurs arrivées montre, en effet, que celles-ci peuvent être considérées comme poissonniennes. Le cliché 1 rend bien compte de l'allure exponentielle de la loi des intervalles entre arrivées des bulles. Ce cliché retrace ce qui apparaît sur l'écran de l'oscilloscope d'un sélecteur « à 400 canaux » modifié, pour la circonstance, de façon à pouvoir analyser des intervalles de temps. L'ordonnée est propor-

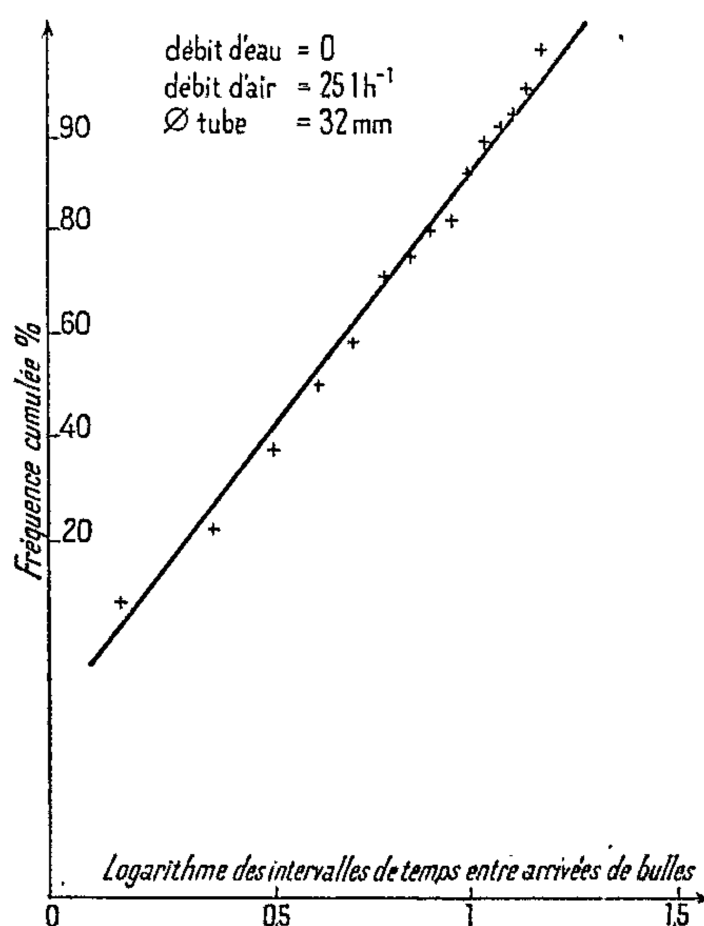


Fig. 1. — Droite de Henri et logarithmes des observations.

tionnelle au nombre d'intervalles temporels entre deux bulles consécutives; l'abscisse indique la durée de l'intervalle considéré.

2° Aux débits d'air plus élevés qui correspondent aux conditions les plus courantes, les bulles commencent à réagir les unes sur les autres; des effets de sillage apparaissent et l'on observe même des coalescences. Le test du χ^2 montre nettement que l'hypothèse de bulles indépendantes, c'est-à-dire à arrivées poissonniennes, ne peut plus être retenue. On a fait l'hypothèse que les divers phénomènes d'interaction pouvaient avoir des effets proportionnels sur les intervalles entre bulles et essayé de représenter la loi des intervalles par une loi de Galton Mac Allister (ou lognormale). La figure 1 montre que les points représentatifs des fréquences cumulées des logarithmes des intervalles de temps entre arrivées de bulles s'alignent bien dans un diagramme gaussométrique. Le test du χ^2 permet de retenir l'hypothèse d'une loi lognormale avec une quasi-certitude de 95 %.

Les droites de Henri tracées sur un diagramme lognormal (*fig.* 2) pour un débit d'eau donné et un débit d'air variable sont parallèles, d'où l'on

peut conclure à la constance de l'écart-type σ des logarithmes des observations. De la relation

$$s = m\sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$$

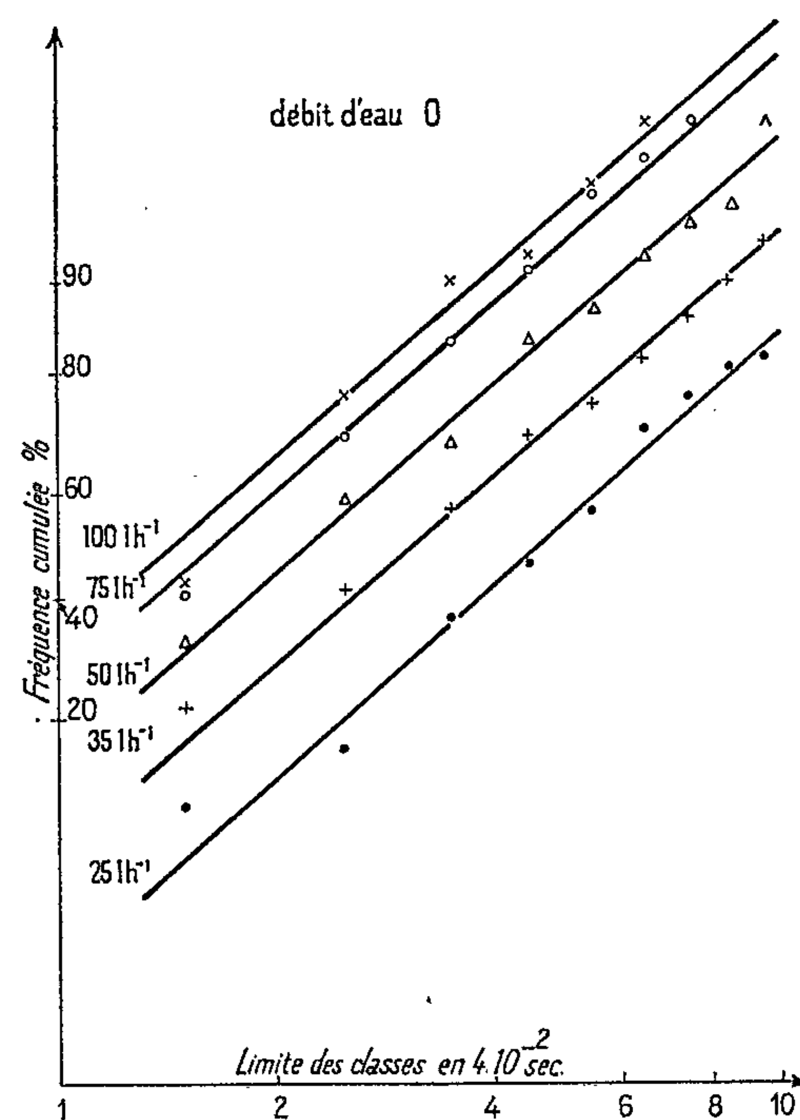
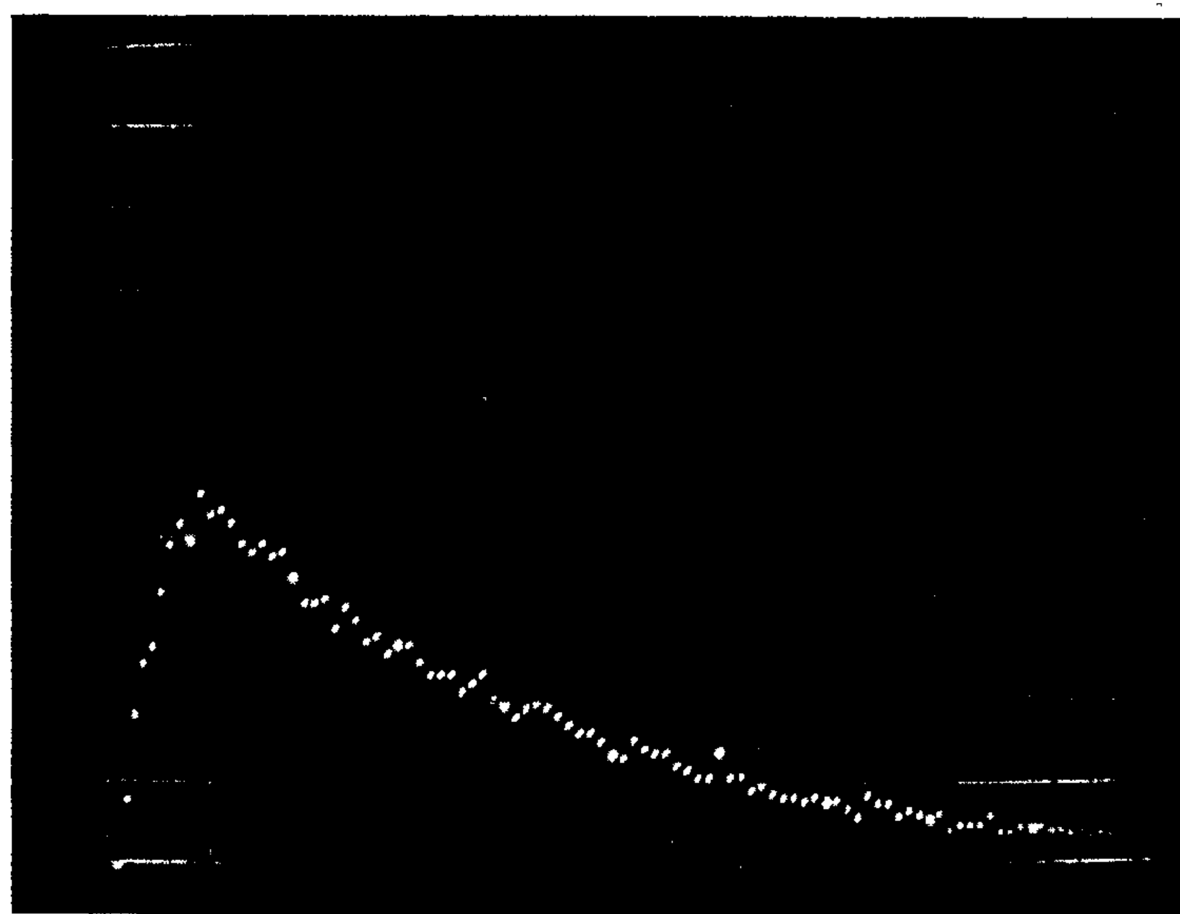


Fig. 2. — Distribution des arrivées de bulles en fonction du débit d'air.



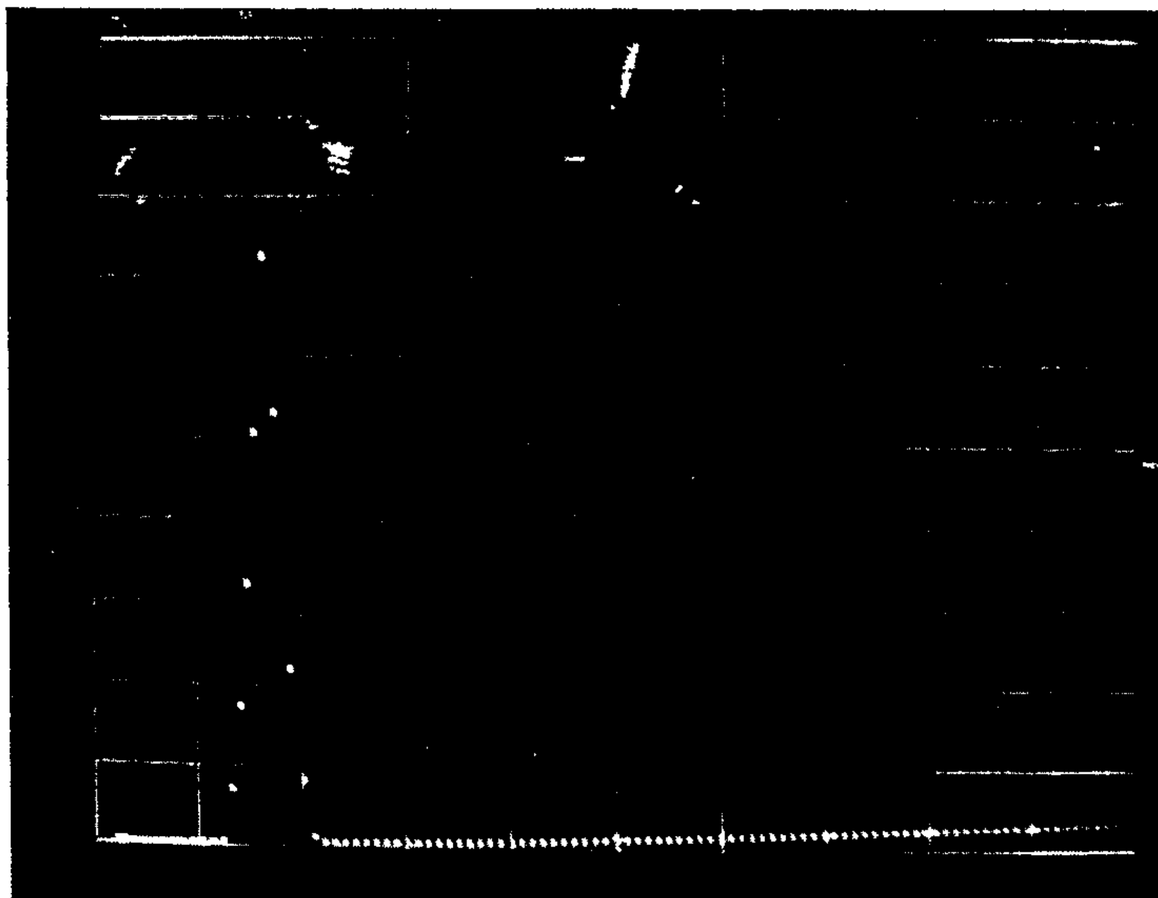
Cliché 2. — Cas des bulles de coalescence.

entre l'écart type s et la moyenne m d'une distribution lognormale, il résulte qu'on a

$$\frac{m^2}{s^2} = \mathrm{Cte}.$$

Cette forme est caractéristique des distributions d'Erlang. Le calcul donne pour la constante une valeur voisine de 2. Le test par χ^2 montre que, dans ce cas, les observations (cliché 2) sont bien représentées par une distribution d'Erlang II.

3° On peut interpréter le passage d'une distribution exponentielle (ou d'Erlang I) pour les bulles décrites au 1° à une distribution d'Erlang II pour celles du 2° de la façon suivante. Les bulles de la première génération analysées en 1° se regrouperaient deux par deux en moyenne pour donner celles de la deuxième génération analysées en 2°. Du point de vue des inter-



Cliché 3. — Cas d'un écoulement à bouchons.

valles, cela revient à passer de la loi des intervalles entre des bulles poissonniennes de rang n et $n+1$ à celle des intervalles entre les mêmes bulles poissonniennes, mais de rang n et $n+2$ (n variable). Cette loi est précisément une loi d'Erlang II.

4° Plus généralement, la loi des intervalles entre bulles n et $n+k$ est une loi d'Erlang k. A la limite quand $k \to \infty$, la distribution tend à devenir périodique. On observe que la loi des passages des bouchons qui résultent de la coalescence d'un grand nombre de bulles est périodique (cliché 3).

On met ainsi en évidence l'existence de deux grandes catégories d'écoulements diphasés, l'une où les bulles sont indépendantes, l'autre où les bulles sont en constante interaction. A l'intérieur de cette deuxième catégorie, il y a encore une infinité de régimes pour lesquels l'ordre de la distribution d'Erlang des intervalles entre bulles varie de 2 à l'infini.

(*) Séance du 3 août 1964.

(*Service des Transferts thermiques du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

VISCOPLASTICITÉ. — *Variation des constantes rhéologiques des vases en fonction de la température et de la concentration.* Note (*) de M. **Wlodzimierz Parzonka**, transmise par M. Henri Villat.

1. Au cours de nos études sur les mixtures homogènes, nous avons noté le rôle considérable joué par la température sur leurs propriétés viscoplastiques. De petites variations de la température entraînent des variations sensibles de la viscosité apparente. Cela nous a amené aux mesures de la variation des constantes rhéologiques des vases en fonction de la température t et de la concentration s'.

2. Les vases sont des corps viscoplastiques de Bingham ([1]). Leur mouvement est caractérisé par les constantes rhéologiques η_p (viscosité plastique) et τ_0 (tension limite de cisaillement).

Nous avons déterminé la variation de η_p et τ_0 avec la température t et avec la concentration s' pour deux vases différentes (de Milicz et de Nieslusz) à l'aide des viscosimètres à cylindres coaxiaux thermostatés, type Fann et Epprecht. Les propriétés physiques principales des vases étudiées sont les suivantes :

a. Vase de Milicz :
— Diamètre moyen de grains d_{50} : 70 μ;
— Teneur en grains < 0,02 mm : 23 %;
— Teneur en substance organique : 17,8 %.

b. Vase de Nieslusz :
— Diamètre moyen de grains d_{50} : 43 μ;
— Teneur en grains < 0,02 mm : 38 %;
— Teneur en substance organique : 12,2 %.

La zone de température étudiée (de 15 à 45°C) couvre la plupart des cas intéressants au point de vue des applications. La concentration s' a varié selon la vase étudiée, de 0,139 à 0,196 (Milicz) et de 0,219 à 0,278 (Nieslusz).

Les valeurs de τ_0 et η_p ont été déterminées d'après les courbes de fluage établies avec des températures différentes t (3-5 valeurs) pour chaque concentration s' donnée. Les relations $\eta_p = f(t)$ et $\tau_0 = f(t)$, pour chaque s', portées sur le diagramme (*fig.* 1) montrent l'influence de la température sur les constantes rhéologiques η_p et τ_0. On voit que les valeurs de η_p diminuent beaucoup plus vite avec t que celles de τ_0.

Les fonctions $\eta_p = f(t)$ et $\tau_0 = f(t)$ sont sensiblement des hyperboles. Elles peuvent être écrites sous la forme :

$$\eta_p = a t^{-n}, \tag{1}$$

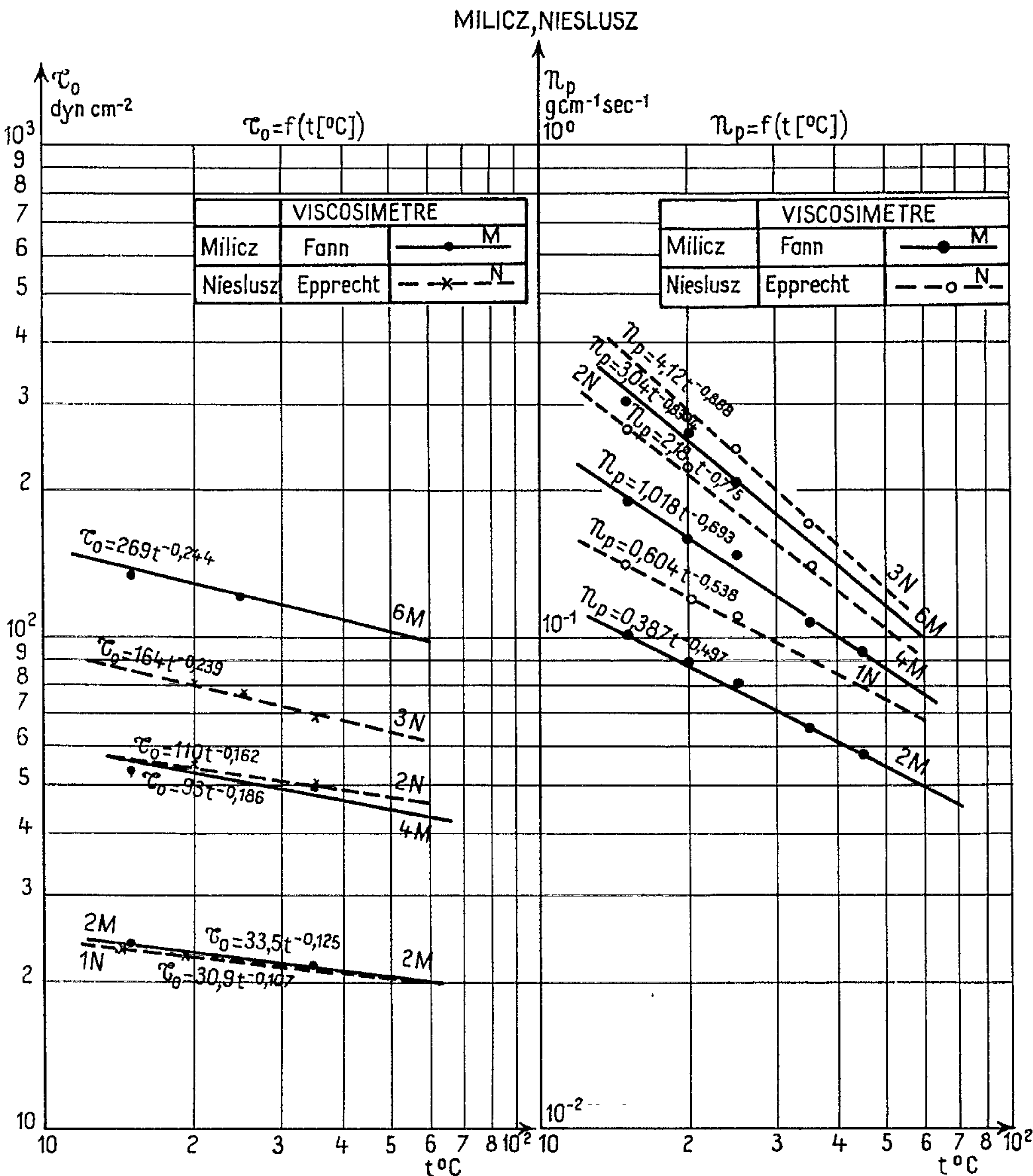
$$\tau_0 = b t^{-m}. \tag{2}$$

Les valeurs numériques des coefficients a, b et n, m ont pu être déterminées pour chaque concentration s' (*fig.* 1). Pour les vases étudiées, ces coefficients ont les valeurs suivantes (tableau I) :

TABLEAU I.

Coefficients d'influence de la température pour les vases étudiées.

Vase de Milicz.						Vase de Nieslusz.					
		$\eta_p(t)$.		$\tau_0(t)$.				$\eta_p(t)$.		$\tau_0(t)$.	
N°	s'.	a.	n.	b.	m.	N°	s'.	a.	n.	b.	m.
2...	0,139	0,387	0,497	33,4	0,125	1...	0,219	0,604	0,538	30,9	0,107
4...	0,168	1,018	0,673	93	0,186	2...	0,257	2,18	0,775	110	0,162
6...	0,196	3,04	0,834	269	0,244	3...	0,278	4,12	0,888	164	0,239



Relations $\tau_0 = f(t)$ et $\eta_p' = f(t)$ pour les vases étudiés.

Le tableau I montre que τ_0 et η_p dépendent de la température et de la concentration s'. Les valeurs des coefficients a, n pour η_p et b, m pour τ_0 croissent paraboliquement avec s'.

On peut alors écrire les équations (1) et (2) ainsi :

(3) $$\eta_p = a(s')\, t^{-n(s')},$$

(4) $$\tau_0 = b(s')\, t^{-m(s')}.$$

Pour les vases étudiées, nous avons obtenu les équations numériques suivantes pour (3) et (4) :

— *Vase de Milicz :*

(3_1) $$\eta_p = 29\,380\, s'^{5,98}\, t^{-(39,7\, s')^{1,56}},$$

(4_1) $$\tau_0 = 3\,860\,000\, s'^{5,91}\, t^{-(15,4\, s')^{1,98}};$$

— *Vase de Nieslusz :*

(3_2) $$\eta_p = 144\,200\, s'^{8,19}\, t^{-(124\, s')^{1,95}},$$

(4_2) $$\tau_0 = 1\,368\,000\, s'^{7,04}\, t^{-(57,5\, s')^{2,19}}.$$

Le tableau I et la figure 1, ainsi que les équations (3_1), (3_2), (4_1), (4_2) montrent que les variations de η_p et τ_0 avec t et s' présentent des formes analogues pour les deux vases étudiées. Les résultats d'essais permettent de calculer exactement les valeurs de τ_0, η_p pour une température t et une concentration s' quelconques. Ils peuvent être aussi utilisés pour fournir des valeurs approchées pour d'autres vases de propriétés analogues.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

(1) W. PARZONKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5793.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Étude théorique de la diffraction par un réseau.* Note (*) de MM. **Roger Petit** et **Michel Cadilhac**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Une étude numérique semble montrer que la méthode précédemment exposée ([1]) est d'autant moins fructueuse que la profondeur des sillons est plus grande. On trouvera dans cette Note une nouvelle formulation du problème tenant compte des remarques de A. Wirgin ([2]) sur la forme du développement utilisé jusqu'ici pour décrire le champ diffracté.

Le réseau est une surface cylindrique $\mathcal{R}$ dont les génératrices sont parallèles à Oz et dont la directrice est la courbe $z = 0$, $y = f(x)$, $f(x)$ est une fonction de période d; on pose $K = 2\pi/d$. Pour simplifier, nous supposons que le métal est infiniment conducteur et que le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle aux sillons de sorte qu'il peut être décrit par l'amplitude complexe E de sa composante E_z. Une onde incidente $E^i = e^{-iky}$ $(k = 2\pi/\lambda)$ tombe perpendiculairement au plan xOz et est diffractée par le réseau. Au-dessus de $\mathcal{R}$, E est la somme du champ incident E^i et du champ diffracté E^d, que nous nous proposons de calculer. Les propriétés de E^d conduisent au problème mathématique suivant : Trouver une fonction $E^d(x, y)$ définie pour $y \geqq f(x)$ et telle que :

(1) $$\Delta E^d + k^2 E^d = 0$$

équation réduite des ondes $[y \neq f(x)]$;

(2) Quand $y \to +\infty$, E^d reste borné et se décompose en ondes planes sortantes du type $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ avec $k_y > 0$;

(3) $$E^d[x, f(x)] = -E^i[x, f(x)] = e^{-ikf(x)} = g(x)$$

(conservation de la composante tangentielle de $\vec{E}$).

Nous admettrons qu'en vertu de son origine physique ce problème (problème n° 1) possède une solution et une seule. Cette solution est nécessairement périodique en x :

(4) $$E(x + d, y) = E(x, y).$$

L'expression utilisée depuis Rayleigh pour décrire E^d résulte de l'équation (1) et d'un développement en série de Fourier (en x), pour tout $y > 0$ ([3]). Or, E^d n'est définie *a priori* que pour $y \geqq f(x)$. On est conduit à prolonger $E^d(x, y)$ dans le domaine $y < f(x)$. Cherchons par exemple (problème n° 2) une fonction $E^p(x, y)$ définie pour $y \leqq f(x)$ et telle que :

(1') $$\Delta E^p + k^2 E^p = 0 \qquad [y \neq f(x)],$$

(2') E^p vérifie la condition d'ondes sortantes pour $y \to -\infty$,

(3') $$E^p[x, f(x)] = -e^{-ikf(x)} = g(x).$$

Il y a une solution évidente : $-e^{-iky}$. Cette solution est unique; car s'il en existait une autre, leur différence pourrait être interprétée comme le champ diffracté par un réseau infiniment conducteur [métal dans le domaine $y > f(x)$] ; en l'absence de champ incident.

Soit $\tilde{E}(x, y)$ la fonction égale à E^d si $y \geqq f(x)$ et à E^p si $y \leqq f(x)$. $\tilde{E}$ est solution du problème n° 3 : Trouver $\tilde{E}(x, y)$ partout définie, satisfaisant à la condition d'ondes sortantes pour $y \to \pm \infty$, vérifiant l'équation des ondes pour $y \neq f(x)$ et égale à $g(x)$ sur $\mathcal{R}$. La condition de périodicité :

$$\tilde{E}(x+d, y) = \tilde{E}(x, y)$$

entraîne

$$\tilde{E}(x, y) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{E}_n(y)\, e^{inKx}. \tag{5}$$

Le développement de Fourier peut être reporté dans l'équation des ondes; mais, pour tenir compte d'une éventuelle discontinuité de $\partial\tilde{E}/\partial y$, lors du franchissement du réseau, on doit modifier cette équation en introduisant un second membre approprié

$$\Delta \tilde{E} + k^2 \tilde{E} = 2ik\, \varphi(x)\, \delta[y - f(x)] \tag{6}$$

où $\varphi(x)$ est une fonction inconnue de période d et δ la mesure de Dirac. L'identification des coefficients de Fourier des deux membres de (6) fournit

$$\frac{d^2 \tilde{E}_n}{dy^2} + \chi_n^2 \tilde{E}_n = \frac{iKk}{\pi} \int \varphi(x)\, \delta[y - f(x)]\, e^{-inKx}\, dx \tag{7}$$

avec

$$\chi_n = \sqrt{k^2 - n^2 K^2} \qquad \text{ou} \qquad \chi_n = i\sqrt{n^2 K^2 - k^2}$$

selon le signe de $k^2 - n^2 K^2$, l'intégrale portant sur une période.

Si $\tilde{e}_n(x, y)$ est solution de

$$\frac{\partial^2 \tilde{e}_n}{\partial y^2} + \chi_n^2 \tilde{e}_n = \delta[y - f(x)] \tag{8}$$

et vérifie la condition d'ondes sortantes pour $y \to \pm \infty$, on a

$$\tilde{E}_n(y) = \frac{ikK}{2\pi} \int \varphi(x)\, \tilde{e}_n(x, y)\, e^{-inKx}\, dx.$$

On trouve

$$\tilde{e}_n(x, y) = \frac{1}{2i\chi_n} \exp[i\chi_n |y - f(x)|]$$

et, par suite,

$$\tilde{E}_n(y) = \frac{kK}{2\pi\chi_n} \int \varphi(x) \exp[-inKx' + i\chi_n |y - f(x')|]\, dx'. \tag{9}$$

Si l'on pose

$$R(x, y) = \frac{kK}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{\exp[inKx + i\chi_n |y|]}{\chi_n}, \tag{10}$$

on vérifie, d'après (6), que

$$\tilde{E}(x, y) = \int R[x - x', y - f(x')]\,\varphi(x')\,dx'. \tag{11}$$

Cette expression fournit $\tilde{E}$ (donc E^d) si φ est connue. La détermination de φ se fait grâce à (3) et (3') :

$$E[x, f(x)] = \int R[x - x', f(x) - f(x')]\,\varphi(x')\,dx' = g(x)$$

et l'on est conduit à une équation de Fredholm de première espèce singulière.

$$\int \rho(x, x')\,\varphi(x')\,dx' = g(x), \qquad \text{avec} \quad \rho(x, x') = R[x - x', f(x) - f(x')]. \tag{12}$$

On voit que ce noyau est symétrique :

$$\rho(x', x) = \rho(x, x'),$$

Remarques. — A. Si $y > \max f(x)$, $|y - f(x)| = y - f(x)$,

$$\tilde{E}_n(y) = B_n\, e^{i\chi_n y},$$

avec

$$B_n = \frac{kK}{2\pi\chi_n}\int \varphi(x')\, e^{-inKx' - i\chi_n f(x')}\,dx'.$$

Alors

$$E^d(x, y) = \sum_{n=+\infty}^{n=-\infty} B_n\, e^{i(nKx + \chi_n y)}, \tag{13}$$

et l'on retrouve le développement utilisé dans les publications antérieures [(1), (3), (4) à (8)].

B. Par utilisation de

$$\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{inKx} = \frac{2\pi}{K}\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta\left(x - \frac{2\pi n}{K}\right); \tag{14}$$

une étude de R (x, y) montre que le symbole « valeur absolue » peut être omis si l'on se limite au second ordre en y. Ceci explique les succès obtenus en traitant des profils à sillons peu profonds, une expression du type (13) étant alors supposée partout valable.

C. La formule (14) permet aussi de voir que

$$\Delta R + k^2 R = 2ik\,\delta(y)\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta\left(x - \frac{2\pi n}{K}\right),$$

$R(x, y)$ joue ainsi le rôle de fonction de Green, réponse du système à des sources ponctuelles périodiquement distribués sur $x'Ox$.

Il existe d'autres façons de prolonger E^d. Chaque type de prolongement conduit à un formalisme différent plus ou moins facile à généraliser et à

exploiter numériquement. Celui que nous avons présenté est généralisable au cas d'une conductivité finie et à l'autre cas fondamental de polarisation $(\vec{H}$ parallèle aux sillons$)$ pour une incidence quelconque. Une étude numérique est en cours pour des profils du « type échelette ».

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) R. PETIT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2078.
(2) A. WIRGIN, *Rev. Optique* (à paraître).
(3) R. PETIT, *Rev. Optique*, 42, 1963, p. 263-281.
(4) G. W. STROKE, *Rev. Optique*, 39, 1960, p. 350-395.
(5) W. C. MEECHAM, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 361.
(6) P. BOUSQUET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3422.
(7) C. JANOT et A. HADNI, *J. Phys. Rad.*, 24, n° 12, 1963, p. 1073-1077.
(8) J. PAVAGEAU, *Rev. Optique*, n° 9, 1963, p. 451-462.

ACOUSTIQUE. — *Application des ondes de Love à la compression d'impulsions modulées linéairement en fréquence.* Note (*) de M. **Pierre Tournois**, transmise par M. Maurice Ponte.

On peut utiliser les ondes de Love pour comprimer des impulsions modulées linéairement en fréquence. Le dépôt dans lequel se propagent ces ondes superficielles, peut être rendu très fin et ainsi permettre l'emploi de fréquences élevées. La bande relative admissible qu'entraîne ce type de propagation est très importante.

1. Pour comprimer une impulsion de longueur T modulée linéairement en fréquence dans une bande Δf autour d'une fréquence f_0, on peut utiliser une ligne acoustique dispersive dont le temps de retard de groupe t_R varie linéairement avec la fréquence dans la bande Δf autour de la fréquence f_0.

Au bout d'une distance x_0 de parcours dans cette ligne, qui est proportionnelle à T et à $f_0/\Delta f$, l'impulsion « se focalise » ([7]) et prend la longueur $1/\Delta f$. En ce point, l'intervalle de temps de retard Δt_R compris entre les deux fréquences extrêmes de la bande Δf est juste égal à la longueur T de l'impulsion origine.

Pour ne pas détériorer l'impulsion comprimée ([8]), l'écart tolérable E_{t_R} à la linéarité du temps de retard doit être borné en valeur relative $E_{t_R}/\Delta t_R$ par une valeur de l'ordre de l'inverse η^{-1} du taux de compression $\eta = T\Delta f$.

Des lignes acoustiques dispersives existent déjà : elles utilisent la propagation d'ondes longitudinales P dans des rubans ([3]), des fils ([2]) ou d'ondes transversales S dans des rubans ([1]). Leurs limitations portent d'une part, sur la bande relative $\Delta f/f_0$ par la condition de linéarité du temps de retard, d'autre part sur la fréquence f_0 la plus élevée qu'on est capable d'utiliser, compte tenu des dimensions les plus petites qu'on est capable de donner aux rubans et aux fils ([4]).

Une ligne acoustique utilisant la propagation des ondes de Love ne sera pas dépourvue de ces limitations, toutefois celles-ci interviendront pour des bandes relatives plus importantes et, surtout, pour des fréquences f_0 beaucoup plus élevées.

2. Les ondes de Love ([5]) sont des ondes acoustiques superficielles de type SH. Elles se propagent dans une « couche » M_2 d'épaisseur e lorsque celle-ci est supportée par une « base » M_1 de propriétés élastiques différentes. Les élongations s_z de l'onde progressive sont représentées d'une manière schématique sur la figure 1, elles ont une direction perpendiculaire à la direction de propagation et n'ont pas de composantes verticales suivant Oy.

Si ϖ et f sont la pulsation et la fréquence; si μ_1, c_1, k_1 sont, respectivement, le module de rigidité, la vitesse de phase et le nombre d'ondes ϖ/c_1 des ondes transversales S dans la base M_1; si μ_2, c_2, k_2 sont les mêmes paramètres dans la couche M_2; si c_L et k_L sont la vitesse de phase

et le nombre d'ondes ϖ/c_L des ondes de Love; enfin si γ_1 et γ_2 sont donnés par $\gamma_1^2 = k_L^2 - k_1^2$ et $\gamma_2^2 = k_2^2 - k_L^2$ on peut établir ([6]) la relation

$$\mu_1 \gamma_1 = \mu_2 \gamma_2 \operatorname{tg}(e\gamma_2) \tag{1}$$

qui permet de tracer la courbe du rapport des vitesses c_L/c_2 de la figure 2 en fonction d'un paramètre de fréquence normalisé : ef/c_2.

Pour obtenir le temps de retard t_R utile au problème de compression d'impulsion et défini par le rapport de la distance de parcours x à la

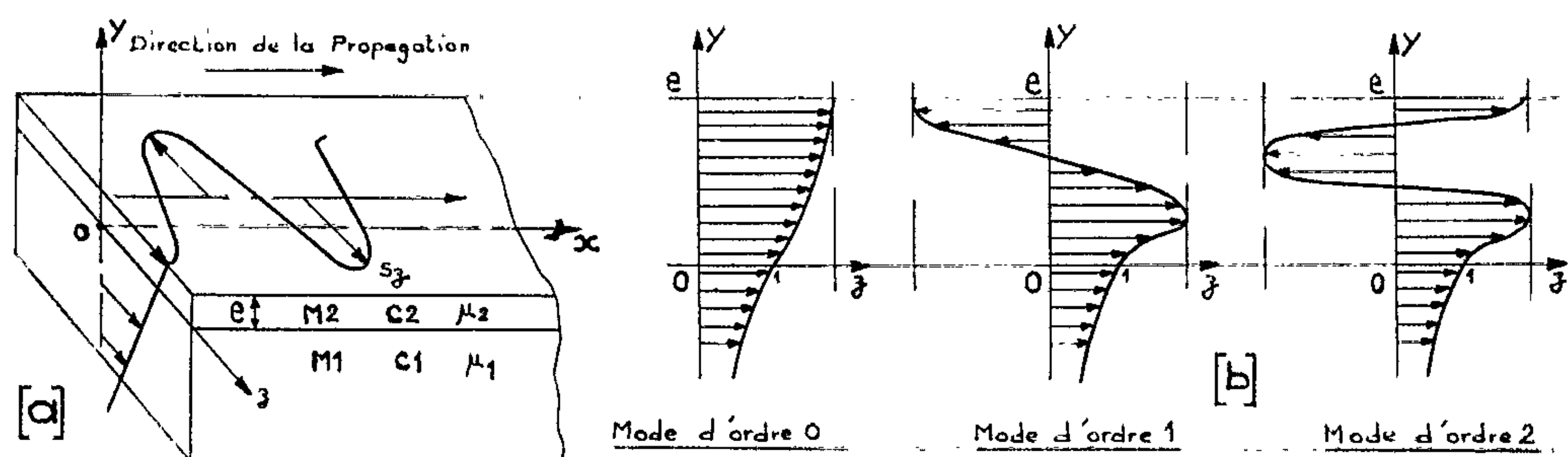


Fig. 1.

1 *a*. La position relative des milieux M_1 et M_2 et les élongations s_z du mode progressif d'ordre o vues en perspective.

1 *b*. Les élongations s_z des modes d'ordre o, 1 et 2 vues dans un plan parallèle au plan yOz.

vitesse de groupe v_g des ondes de Love, on est amené à différentier (1) et à former le rapport $d\omega/dk_L = v_g$,

$$v_g = \frac{k_L\left[\frac{\mu_1}{\gamma_1} + \frac{\mu_2}{\gamma_2}\operatorname{tg} e\gamma_2 + \frac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2}\right]}{\varpi\left[\frac{\mu_1}{\gamma_1 c_1^2} + \frac{\mu_2}{\gamma_2 c_2^2}\operatorname{tg} e\gamma_2 + \frac{1}{c_2^2}\frac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2}\right]}. \tag{2}$$

Afin de conserver la normalisation introduite précédemment, on est amené à poser $\tau = x/c_2$, si bien que $t_R/\tau = c_2/v_g$. Sur la figure 2, on a porté les courbes du rapport des vitesses v_g/c_2 et du rapport des temps de retard t_R/τ en fonction du paramètre ef/c_2. Ainsi qu'on peut le constater le temps de retard présente un très large domaine de variation linéaire en fonction de la fréquence et, sur le mode d'ordre o, la bande relative utilisable $\Delta f/f_0$ est très importante; d'autre part, il est possible d'utiliser des « couches » M_2 formées de dépôts suffisamment fins pour qu'ils permettent l'emploi des fréquences f_0 élevées.

3. Entrons maintenant dans le détail de la propagation. Les déplacements (*fig.* 1) s'écrivent à une constante multiplicative près :

$$\begin{cases} (s_z)_1 = e^{\gamma_1 y}\, e^{i\omega t - ik_L x} & \text{dans la base } M_1, \\ (s_z)_2 = \dfrac{\cos\gamma_2(e-y)}{\cos\gamma_2 e}\, e^{i\omega t - ik_L x} & \text{dans la couche } M_2. \end{cases} \tag{3}$$

Les contraintes non nulles du tableau de Lamé relatif au problème sont données par

$$(4)\quad \begin{cases} \left.\begin{aligned}(p_{zx})_1 &= -ik_L\mu_1(s_z)_1\\ (p_{yz})_1 &= \mu_1\gamma_1(s_z)_1\end{aligned}\right\} \text{dans la base } M_1,\\ \left.\begin{aligned}(p_{zx})_2 &= -ik_L\mu_2(s_z)_2\\ (p_{yz})_2 &= \mu_2\gamma_2\frac{\sin\gamma_2(e-y)}{\cos\gamma_2 e}e^{i\varpi t-ik_L x}\end{aligned}\right\} \text{dans la couche } M_2.\end{cases}$$

A partir de la densité d'énergie cinétique $(1/2)\rho|\dot{s}_z|^2$, ρ étant la masse spécifique du matériau dans lequel s'effectue le déplacement s_z, on peut

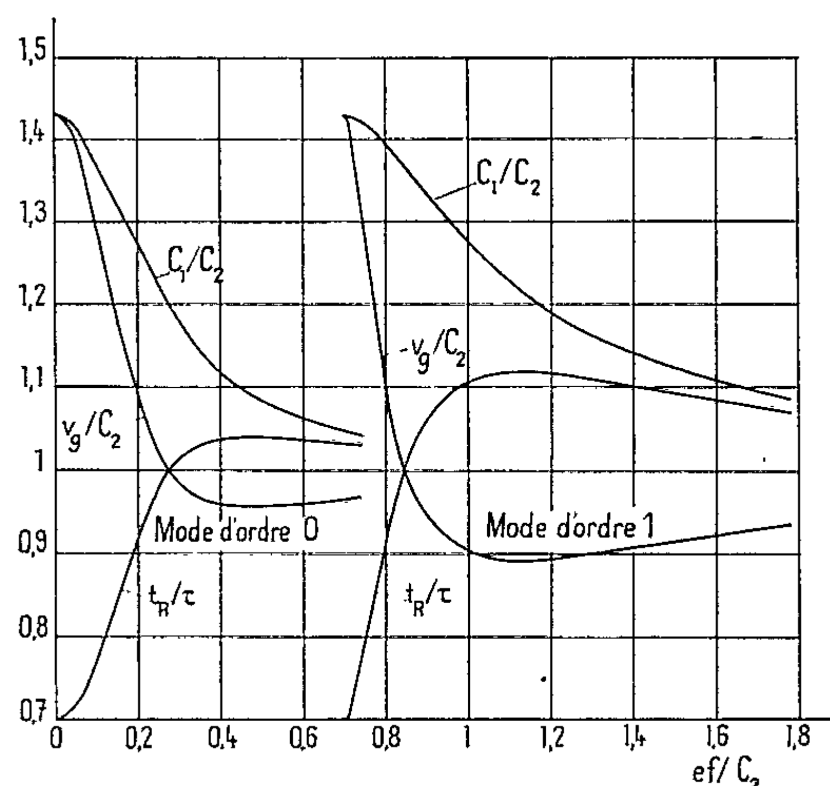


Fig. 2. — Courbes du rapport des vitesses c_L/c_2, v_g/c_2 et du rapport des temps de retard t_R/τ, en fonction du paramètre ef/c_2, pour les modes d'ordre 0 et 1 et pour l'exemple particulier d'un dépôt de cuivre sur une base d'acier.

calculer l'énergie cinétique contenue dans un plan parallèle au plan yOz par unité de longueur suivant Oz :

$$(5)\quad E_{\text{cin}} = \frac{1}{2}\rho_1\int_{-\infty}^{0}|\dot{s}_z|_1^2\,dy + \frac{1}{2}\rho_2\int_0^e|\dot{s}_z|_2^2\,dy = \frac{1}{4}\left[\rho_1\frac{\varpi^2}{\gamma_1} + \rho_2\frac{\varpi^2}{\gamma_2}\operatorname{tg}e\gamma_2 + \rho_2\frac{\varpi^2 e}{\cos^2 e\gamma_2}\right].$$

A partir de la densité d'énergie potentielle $1/2\,(|p_{zx}|^2 + |p_{yz}|^2)/\mu$ et en utilisant la relation (1), on peut calculer l'énergie potentielle contenue dans ce même plan par unité de longueur suivant Oz :

$$(6)\quad \begin{aligned} E_{\text{pot}} &= \frac{1}{2\mu_1}\int_{-\infty}^{0}(|p_{zx}|_1^2 + |p_{yz}|_1^2)\,dy + \frac{1}{2\mu_2}\int_0^e(|p_{zx}|_2^2 + |p_{yz}|_2^2)\,dy\\ &= \frac{1}{4}\left[\frac{\mu_1}{\gamma_1}k_1^2 + \frac{\mu_2}{\gamma_2}k_2^2\operatorname{tg}e\gamma_2 + k_2^2\frac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2}\right].\end{aligned}$$

Cette énergie potentielle (6) est égale à l'énergie cinétique (5) puisque $\mu k^2 = \rho\varpi^2$. L'énergie totale dans le plan vaut donc

$$(7)\quad E_{\text{tot}} = 2E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}\left[\frac{\mu_1}{\gamma_1}k_1^2 + \frac{\mu_2}{\gamma_2}k_2^2\operatorname{tg}e\gamma_2 + k_2^2\frac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2}\right].$$

La puissance mécanique qu'il est nécessaire de développer dans un plan parallèle au plan yOz, par unité de longueur suivant Oz, pour entretenir le mouvement progressif des ondes de Love suivant Ox est donnée par

$$(8) \qquad \begin{aligned} W &= -\int_{-\infty}^{0} (p_{zx})_1 (\dot{s}_z)_1^* \, dy - \int_{0}^{e} (p_{zx})_2 (\dot{s}_z)_2^* \, dy \\ &= \frac{1}{2} k_L \varpi \left[\frac{\mu_1}{\gamma_1} + \frac{\mu_2}{\gamma_2} \operatorname{tg} e\gamma_2 + \frac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2} \right]. \end{aligned}$$

Le rapport de W à E_{tot} n'est autre que la vitesse d'énergie v_E des ondes de Love :

$$(9) \qquad v_E = \frac{k_L \left[\dfrac{\mu_1}{\gamma_1} + \dfrac{\mu_2}{\gamma_2} \operatorname{tg} e\gamma_2 + \dfrac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2} \right]}{\varpi \left[\dfrac{\mu_1}{\gamma_1 c_1^2} + \dfrac{\mu_2}{\gamma_2 c_2^2} \operatorname{tg} e\gamma_2 + \dfrac{1}{c_2^2} \dfrac{\mu_2 e}{\cos^2 e\gamma_2} \right]}.$$

On a ainsi montré que si la propagation s'effectue sans absorption [hypothèse des relations (3)], la vitesse d'énergie (9) de ces ondes est égale à leur vitesse de groupe (2).

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) A. H. Meitzler, *I. R. E. Trans. on U. E.*, UE-7, 1960, p. 35.
(2) J. E. May, *I. R. E. Trans. on U. E.*, UE-7, 1960, p. 44.
(3) T. R. Meeker, *I. R. E. Trans. on U. E.*, UE-7, 1960, p. 53.
(4) A. H. Fitch, *I. R. E. International Convention Record*, 1960, pt 6, p. 284.
(5) A. E. H. Love, *Some Problems of Geodynamics*, Cambridge University Press, London, 1911.
(6) Ewing, Jardetzky et Press, *Elastic Waves in layered Media*, Mc Graw Hill Book Company, 1957.
(7) P. Tournois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3839.
(8) P. Tournois, à paraître aux *Annales de Radioélectricité*.

(Département d'Électroacoustique de la C. S. F., à Cagnes-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

MAGNÉTISME. — *Effets dynamiques des impuretés de terres rares dans les expériences de pompage longitudinal sur le grenat de fer et d'yttrium.* Note (*) de Mme **Françoise Hartmann-Boutron**, présentée par M. Francis Perrin.

Les expériences de pompage longitudinal dans le grenat fournissent les durées de vie [1] de certains modes non uniformes d'onde de spin. Nous calculons l'effet de l'amortissement des terres rares sur ces durées de vie, et montrons que la comparaison des résultats obtenus par pompage longitudinal et par résonance ferrimagnétique devrait permettre de déceler l'élargissement inhomogène du mode uniforme, dû à la diffusion élastique des magnons par les terres rares [2].

Nous utilisons dans ce calcul les mêmes notations que dans la référence [3]. L'échantillon, de volume V, contient N ions Fe^{3+}, et $n(\ll N)$ impuretés de terres rares réparties au hasard sur des sites identiques.

$\vec{M}$ et $\vec{m}$ sont respectivement les moments magnétiques d'un ion Fe^{3+} et d'un ion de terre rare, divisés par V/N et V/n. Les ions fer et les ions de terre rare sont rapportés respectivement aux axes $OXYZ(OZ // \langle \vec{M} \rangle)$ et $Oxyz(Oz // \langle \vec{m} \rangle)$. On désigne par $\chi^{\alpha\beta}(\omega)$ (α, $\beta = x, y, z$) la susceptibilité d'un ion de terre rare, divisée par V/n. Enfin on suppose le couplage d'échange terre rare-fer de la forme [3]

$$\mathcal{H} = -\frac{V}{n} \sum_{\substack{\alpha, a, i \\ i=1,\ldots,n}} \lambda^{\alpha a} m_i^\alpha M_i^a \quad (\alpha = x, y, z;\ a = X, Y, Z) \qquad \text{et l'on pose} \quad \lambda^\alpha = \frac{\lambda^{\alpha X} - i\lambda^{\alpha Y}}{2}.$$

Les hypothèses fondamentales, en ce qui concerne les terres rares, sont : *a*. qu'elles sont réparties au hasard; *b*. qu'elles sont incorrélées [4]. Par ailleurs, nous utilisons la méthode des équations de mouvement [3] qui, pour le problème considéré ici, présente l'avantage d'être à la fois simple et correcte. Le traitement du pompage longitudinal est calqué sur celui de Schlömann et Joseph [5].

$\theta_{\vec{k}}$ et $\varphi_{\vec{k}}$ étant les angles polaires du magnon considéré par rapport à OXYZ, nous poserons

$$M_{\vec{k}}^{+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j (M_j^X + i M_j^Y)\, e^{i\vec{k}.\vec{r}_j} \qquad \text{(où la somme porte sur les N ions } Fe^{3+})$$

$$A_{\vec{k}} = \gamma s \left[H'_{\text{eff}} + H_{\text{ex}} a^2 k^2 + 2\pi M \sin^2\theta_{\vec{k}} \right]; \quad B_{\vec{k}} = \gamma s \left[2\pi M \sin^2\theta_{\vec{k}}\, e^{2i\varphi_{\vec{k}}} \right]; \quad H'_{\text{eff}} = H_{\text{eff}} - \frac{4\pi}{3} M,$$

où H_{eff} est défini dans [3]. Supposons qu'un champ radiofréquence $H_1 \cos\omega t$ parallèle à OZ, provoque des oscillations forcées du mode $\vec{k}$ à la pulsation $\omega/2$. L'aimantation induite sur les ions de terres rares par $M_{\vec{k}}$

(par l'intermédiaire du couplage d'échange terre rare-fer) réagira en retour sur $M_{\vec{k}}$ comme un champ

$$h^{+}_{\vec{k}} = \sum_{\alpha\beta} 2\chi^{\beta\alpha}_{\frac{\omega}{2}} \left(\lambda^{\beta *}\lambda^{\alpha} M^{+}_{\vec{k}} + \lambda^{\beta *}\lambda^{\alpha *} M^{-}_{\vec{k}}\right); \qquad h^{-}_{\vec{k}} = \sum_{\alpha\beta} 2\chi^{\beta\alpha}_{\frac{\omega}{2}} \left(\lambda^{\beta}\lambda^{\alpha} M^{+}_{\vec{k}} + \lambda^{\beta}\lambda^{\alpha *} M^{-}_{\vec{k}}\right).$$

Les équations de mouvement de $M^{+}_{\vec{k}}$, $M^{-}_{\vec{k}}$ s'écrivent donc ([6]) :

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{dM^{+}_{\vec{k}}}{dt} = -i\,C(\omega)\, M^{+}_{\vec{k}} - i\,D(\omega)\, M^{-}_{\vec{k}} - i\gamma_S H_1 \cos(\omega t)\, M^{+}_{\vec{k}}; \\[2ex] \dfrac{dM^{-}_{\vec{k}}}{dt} = \quad i\,E(\omega)\, M^{+}_{\vec{k}} + i\,F(\omega)\, M^{-}_{\vec{k}} - i\gamma_S H_1 \cos(\omega t)\, M^{-}_{\vec{k}}, \end{cases}$$

avec

$$C(\omega) = A_k - \gamma_S M \sum_{\alpha\beta} 2\chi^{\beta\alpha}_{\frac{\omega}{2}} \lambda^{\beta *}\lambda^{\alpha}; \qquad D(\omega) = B_k - \gamma_S M \sum_{\alpha\beta} 2\chi^{\beta\alpha}_{\frac{\omega}{2}} \lambda^{\beta *}\lambda^{\alpha *};$$

$$E(\omega) = B^{*}_k - \gamma_S M \sum_{\alpha\beta} 2\chi^{\beta\alpha}_{\frac{\omega}{2}} \lambda^{\beta}\lambda^{\alpha}; \qquad F(\omega) = A_k - \gamma_S M \sum_{\alpha\beta} 2\chi^{\beta\alpha}_{\frac{\omega}{2}} \lambda^{\beta}\lambda^{\alpha *}.$$

On remarque que $F(\omega) = C(-\omega)^{*}$ et $E(\omega) = D(-\omega)^{*}$, d'où résultent les conséquences suivantes : si nous recherchons les quantités de la forme $\alpha M^{-}_{k} + \beta M^{+}_{k}$ telles que (pour $H_1 = 0$)

$$(2) \qquad \frac{d}{dt}\left(\alpha M^{-}_{\vec{k}} + \beta M^{+}_{\vec{k}}\right) = -i\Omega_{\vec{k}\omega}\left(\alpha M^{-}_{\vec{k}} + \beta M^{+}_{\vec{k}}\right) \qquad (\alpha^2 + \beta^2 = 1)$$

et, si l'une des solutions de l'équation « aux valeurs propres » correspondante est $\Omega_{1\vec{k}} = \omega_{1\vec{k}} - i/\tau_{1\vec{k}}$; α_1; β_1, l'autre solution sera

$$\Omega_{2\vec{k}} = -\omega_{1\vec{k}} - \frac{i}{\tau_{1\vec{k}}} = -\Omega^{*}_{1\vec{k}}; \quad \alpha_2; \quad \beta_2, \qquad \text{avec} \quad \frac{\alpha_2}{\beta_2} = \left(\frac{\beta_1}{\alpha_1}\right)^{*}.$$

Un calcul identique à celui de ([5]) montre alors que le champ critique pour l'instabilité est $H_1 = \min\left[\left(2/\tau_{1\vec{k}'}\right)/\left(\gamma_S |2\alpha'_1\beta'^{*}_1|\right)\right]$, où les $\tau'_{1\vec{k}}$ sont les durées de vie des magnons $\vec{k}'$ qui satisfont à la condition : $\text{Re}\,\Omega_{\vec{k}'} = \pm\,\omega/2$.

On remarque que, tout comme $(1/\tau_{1k})$, $\alpha_1\beta^{*}_1$ va dépendre de façon compliquée des susceptibilités des terres rares. Physiquement, ceci traduit l'influence de l'anisotropie des terres rares sur l'ellipticité des modes d'onde de spin. Pour obtenir des résultats simples, nous nous limiterons au cas où le déplacement de fréquence et l'élargissement dus aux terres rares, sont petits devant $\left[B_{\vec{k}}\left(\theta_{\vec{k}} = \pi/2\right)\right]/\gamma_S$ (soit 1200 Oe pour le grenat), c'est-à-dire au cas des faibles concentrations en ions de terres rares. Alors, si $1/\tau_{1\vec{k}}$ dépend peu de $\theta_{\vec{k}}$ et $\varphi_{\vec{k}}$, les modes les plus instables seront tels que $\theta_{k'} = \pi/2$ (en supposant cette condition compatible avec $\text{Re}\,\Omega_{\vec{k}'} = \pm\,\omega/2$), et, pour ces modes, β'_1/α'_1 sera peu différent de

$$\frac{B^{*}_{k'}}{A_{\vec{k}'} + \sqrt{A^{2}_{\vec{k}'} - |B_{\vec{k}'}|^2}}, \qquad \text{donc} \quad H_{1\,\text{crit}} \simeq \min \frac{\omega\left(\dfrac{2}{\tau_{1k'}}\right)}{\gamma_S\,\omega_M \sin^2\theta_{\vec{k}'}}.$$

Ceci dit, supposons que $\Omega_{\vec{k}} = -\sqrt{A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2} + \delta\omega_{\vec{k}} - (i/\tau_{\vec{k}})$, où $\delta\omega_k$ et $1/\tau_{\vec{k}}$ traduisent l'effet des terres rares sur le mode $\vec{k}$. L'équation aux valeurs propres associée à (2) nous donne (en négligeant les termes en χ^2, qui sont petits)

$$
(3)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta\omega_{\vec{k}} = & -\frac{\gamma s M}{2} \sum_{\alpha\beta} \Bigg[\frac{A_k}{-\sqrt{A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2}} \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\beta\alpha} + \chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{X\beta}\lambda^{X\alpha} + \lambda^{Y\beta}\lambda^{Y\alpha}) \\
& \qquad - \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\beta\alpha} - \chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{Y\beta}\lambda^{X\alpha} - \lambda^{Y\alpha}\lambda^{X\beta}) \Bigg] \\
& + \frac{\gamma s M}{2} \sum_{\alpha\beta} \Bigg[\frac{|B_{\vec{k}}|}{-\sqrt{A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2}} \\
& \qquad \times \Bigg\{ \sin 2\varphi_{\vec{k}} \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\beta\alpha} + \chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{Y\beta}\lambda^{X\alpha} + \lambda^{Y\alpha}\lambda^{X\beta}) \\
& \qquad + \cos 2\varphi_{\vec{k}} \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\beta\alpha} - \chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{X\beta}\lambda^{X\alpha} - \lambda^{Y\beta}\lambda^{Y\alpha}) \Bigg\} \Bigg], \\
\frac{\Delta\omega_{\vec{k}}}{2} = \frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = & + \frac{\gamma s M}{2} \sum_{\alpha\beta} \Bigg[\frac{A_{\vec{k}}}{-\sqrt{A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2}} \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\beta\alpha} + \chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{X\beta}\lambda^{X\alpha} + \lambda^{Y\beta}\lambda^{Y\alpha}) \\
& \qquad + \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\beta\alpha} - \chi_{\frac{\omega}{2}}^{'\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{Y\beta}\lambda^{X\alpha} - \lambda^{Y\alpha}\lambda^{X\beta}) \Bigg] \\
& - \frac{\gamma s M}{2} \sum_{\alpha\beta} \Bigg[\frac{|B_{\vec{k}}|}{-\sqrt{A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2}} \\
& \qquad \times \Bigg\{ \sin 2\varphi_{\vec{k}} \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\beta\alpha} + \chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{Y\beta}\lambda^{X\alpha} + \lambda^{X\beta}\lambda^{Y\alpha}) \\
& \qquad + \cos 2\varphi_{\vec{k}} \left(\frac{\chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\beta\alpha} - \chi_{\frac{\omega}{2}}^{''\alpha\beta}}{2} \right) (\lambda^{X\beta}\lambda^{X\alpha} - \lambda^{Y\beta}\lambda^{Y\alpha}) \Bigg\} \Bigg].
\end{aligned}
\right.
$$

Ces formules appellent les remarques suivantes :

— si l'on remplace $B_{\vec{k}}$ par zéro, $-\sqrt{A_{\vec{k}}^2}$ par $A_{\vec{k}}$ ($\gamma_s < 0$), et $\chi_{\omega/2}^{\beta\alpha}$ par $\chi_{\omega}^{\beta\alpha}$, on retrouve bien les résultats relatifs au mode uniforme ([3]);

— pour les modes non uniformes, $B_{\vec{k}}$ est différent de zéro et l'on voit que $\delta\omega_{\vec{k}}$ et $1/\tau_{\vec{k}}$ dépendent de façon assez compliquée des deux angles polaires du magnon considéré. En pratique, l'interprétation des résultats

expérimentaux ne sera simple que lorsque cette dépendance angulaire sera faible, c'est-à-dire que pour $\left|B_{\vec{k}}(\theta_{\vec{k}} = \pi/2)\right| \ll A_{\vec{k}}$ (condition qu'on réalisera en utilisant un champ magnétique extérieur H_0 assez grand, de plusieurs milliers d'œrsteds). Dans ce cas, les termes en $\sin(2\varphi_k)$ et $\cos(2\varphi_k)$ dans les expressions de $\delta\omega_k$ et $1/\tau_{\vec{k}}$ sont négligeables. Par suite, aux températures supérieures à 15-20°K (pour lesquelles les effets *dynamiques* des terres rares sont prépondérants) la largeur de raie des modes $\vec{k}$, obtenue par pompage parallèle dans un champ radiofréquence longitudinal de pulsation ω, devrait être peu différente de la largeur de raie du mode uniforme, obtenue par résonance dans un champ radiofréquence $\perp$ à OZ et de pulsation $\omega/2$. A très basse température, au contraire, les processus de diffusion élastique des magnons par les terres rares agissant comme diffuseurs *statiques*, peuvent donner lieu à un élargissement *inhomogène* important des modes (2). Cet élargissement n'aura aucun effet sur les expériences de pompage longitudinal [qui mesurent la durée de vie vraie des modes (1)], mais il affectera la largeur de raie ferrimagnétique, et la comparaison des résultats obtenus dans les deux expériences devrait permettre de mettre en évidence l'existence de tels processus.

Cas particulier d'impuretés de terres rares à deux niveaux (Yb^{3+}). — Aux températures inférieures à 100°K, les susceptibilités des terres rares sont fournies par la théorie de la « relaxation lente » (3) et, pour des impuretés à deux niveaux, $\chi_\omega^{\beta\alpha} = \chi_\omega^{\alpha\beta}$. Soient E_{g_0} les énergies des niveaux, p_{g_0} leurs populations et posons $M^X/M^Z = \theta'$, $M^Y/M^Z = \varphi'$. (*N. B.* : θ' et φ' ne sont *pas* des angles polaires.) On trouve alors

$$(4)\quad \frac{\Delta\omega_{\vec{k}}}{2} = +\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = -\frac{\gamma g n \lambda^{-1}}{2M^Z}\,\frac{\frac{1}{2}(\omega\tau)}{1+\frac{1}{4}(\omega\tau)^2}\left\{\frac{A_{\vec{k}}}{-\sqrt{A_{\vec{k}}^2-\left|B_{\vec{k}}\right|^2}}\sum_{g_0}\left(\frac{\partial p_{g_0}}{\partial\theta'}\frac{\partial E_{g_0}}{\partial\theta'}+\frac{\partial p_{g_0}}{\partial\varphi'}\frac{\partial E_{g_0}}{\partial\varphi'}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{\left|B_{\vec{k}}\right|\sin 2\varphi_{\vec{k}}}{-\sqrt{A_{\vec{k}}^2-\left|B_{\vec{k}}\right|^2}}\sum_{g_0}\left(\frac{\partial p_{g_0}}{\partial\theta'}\frac{\partial E_{g_0}}{\partial\varphi'}+\frac{\partial p_{g_0}}{\partial\varphi'}\frac{\partial E_{g_0}}{\partial\theta'}\right)\right\}.$$

L'expression de $\delta\omega_{\vec{k}}$ est analogue mais un peu plus compliquée.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

(1) P. G. de Gennes, P. Pincus et M. Sparks, travail non publié.

(2) P. G. de Gennes, F. Hartmann-Boutron, P. Pincus et D. Saint-James, *Phys. Letters*, 1, 1962, p. 273.

(3) F. Hartmann-Boutron, *Phys. Matière condensée*, 2, 1964, p. 80.

(4) Les corrélations entre terres rares sont certainement petites; *cf.* A. J. Sievers, III et M. Tinkham, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1995.

(5) E. Schlömann et R. I. Joseph, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1006.

(6) Conformément aux résultats du calcul et de l'expérience, nous supposons que la largeur de raie homogène des modes est en majeure partie due à l'effet dynamique des terres rares.

(*Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences, Groupe II, Orsay, Seine-et-Oise* et *Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique, Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Domaines de Weiss « en chevrons » sur un monocristal de fer-silicium.* Note (*) de MM. **Pierre Brissonneau** et **Michel Schlenker** (1), transmise par M. Louis Néel.

L'étude par effet Kerr des domaines de Weiss sur la surface (110) d'un monocristal de fer-silicium en présence d'un champ magnétique dirigé suivant $[1\bar{1}0]$ montre, dans la région où $J \sim J_s/2\sqrt{2}$, l'apparition d'une configuration en « chevrons ».

On propose un modèle de cette structure, et l'on en confronte les caractéristiques avec les résultats d'observation.

En utilisant l'effet Kerr longitudinal, nous avons étudié les domaines de Weiss qui apparaissent sur la surface d'une plaque monocristalline, parallèle à (110), d'un alliage de fer contenant 3 % de silicium, et de très grande pureté (concentration totale des impuretés : $\leqq 50.10^{-6}$).

Dans l'état désaimanté, la surface est striée de larges bandes alternativement claires et sombres. Ce sont des domaines aimantés suivant les directions de facile aimantation de la surface, soit [001] ou $[00\bar{1}]$, et séparés par des parois de Bloch à 180° parallèles à ces directions. Lorsqu'on applique un champ magnétique d'intensité croissante, dirigé suivant $[1\bar{1}0]$, c'est-à-dire parallèle à la surface et perpendiculaire à la direction de facile aimantation qu'elle contient, on observe tout d'abord quelques déplacements des parois à 180°, attribués à des réarrangements de domaines de fermeture aux limites du cristal. On voit ensuite la structure changer d'aspect : des domaines obliques d'aimantation opposée envahissent chaque bande verticale (*fig.* 1, vue *a*) et croissent (*fig.* 1, vues *b*, *c*, *d*) jusqu'à constituer un motif de chevrons (*fig.* 1, vue *e*) (2). Les chevrons deviennent de plus en plus fins, et de plus en plus nombreux (*fig.* 1, vue *f*) puis se transforment progressivement en domaines ayant la forme de fines bandes parallèles au champ appliqué, mais toujours aimantés suivant [001] et $[00\bar{1}]$ (*fig.* 1, vues *g* et *h*).

La structure constituée de bandes parallèles à $[1\bar{1}0]$ est sans doute identique à celle obtenue par Dijkstra et Martius (3) par l'application de tensions élastiques en l'absence de champ magnétique.

Quant à la structure en chevrons, des photographies en ont été publiées à plusieurs reprises [(4), (5)] mais, à notre connaissance, aucun modèle de répartition des domaines principaux à l'intérieur de l'échantillon n'a été proposé jusqu'à présent. C'est à l'établissement de ce modèle que nous nous attacherons ici.

On peut remarquer que, lorsque le champ appliqué est dirigé suivant $[1\bar{1}0]$, les domaines obliques clairs apparaissant dans les régions sombres sont parallèles à $[\bar{1}11]$ (*fig.* 1, vues *a* et *b*) alors qu'ils sont dirigés suivant $[1\bar{1}1]$

lorsque le champ est parallèle à $[\bar{1}10]$ (*fig.* 1, vue *i*). On constate également que les raccordements des domaines obliques entre eux restent alignés sur des parallèles à [001]; et que, si le raccordement de deux domaines aimantés antiparallèlement se fait parallèlement à [001], le raccordement de domaines aimantés dans le même sens se fait obliquement, et nécessite une déformation des domaines (*fig.* 1, vue *e*).

Ce processus d'évolution des domaines superficiels doit être lié à l'apparition, à l'intérieur de l'échantillon, de nouveaux domaines de Weiss, aimantés suivant les directions quaternaires privilégiées par le champ appliqué. Ainsi, lorsqu'on applique un champ magnétique parallèlement à $[1\bar{1}0]$, les directions quaternaires les plus favorables sont [100] et $[0\bar{1}0]$, qui font un angle de 45° avec la direction du champ. On peut donc penser que les domaines principaux sont aimantés suivant ces deux directions et qu'il y a de plus, pour éviter la formation de répartitions superficielles de charges, une structure secondaire constituée de domaines aimantés suivant [001] et $[00\bar{1}]$. Seuls ces domaines de fermeture sont visibles.

Le modèle que nous proposons est représenté sur la figure 2. D'après ce modèle sans charge libre intérieure :

— les domaines principaux ont la forme de prismes ayant pour section droite des hexagones non réguliers, et pour génératrice $[\bar{1}11]$ ou $[1\bar{1}1]$;

— les domaines de fermeture « étrangers », c'est-à-dire ceux qu'on voit grandir sur les vues *a*, *b*, *c* de la figure 1, sont des prismes isocèles, d'angle au sommet 120°, de génératrice $[\bar{1}11]$ ou $[1\bar{1}1]$;

— les domaines de fermeture « indigènes », c'est-à-dire ceux dont l'aimantation est parallèle à celle du domaine préexistant, sont des prismes équilatéraux, ayant même direction de génératrice que les précédents.

L'effet de l'accroissement du champ appliqué est schématisé sur la figure 3. La figure 3*a* représente le cas limite où la configuration en chevrons est juste établie : les domaines principaux sont alors simplement en contact; on peut en tirer immédiatement la valeur maximale de la largeur des bandes obliques. L'épaisseur de l'échantillon étant de 0,25 mm, on doit avoir $d_{max} = 0{,}27$ mm, d étant mesurée suivant [001]. C'est bien l'ordre de grandeur de ce qu'on observe en effet. L'augmentation de l'aimantation résultante suivant $[1\bar{1}0]$ ne peut être obtenue que par un accroissement de la fraction du volume occupée par les domaines principaux; il faut donc que diminue la part occupée par les domaines de

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Effet d'un champ magnétique parallèle à [110]. Pour chaque vue, H est le champ magnétique appliqué : la flèche représente sa direction et son sens; B est l'induction magnétique dans l'échantillon.

H=32,6 oe →
B=6400 g
a)

H=37 oe →
B=7250 g
b)

H=38,7 oe →
B=7600 g
c)

H=40,5 oe →
B=7950 g
d)

H=42,2 oe →
B=8 300 g
e)

H=51,7 oe →
B=10 200 g
f)

H=55,6 oe →
B=11000 g
g)

H=60,8 oe →
B=11 900 g
h)

H=37,4 oe ←
B=7300 g
i)

$\vec{J}_s$ { Domaines sombres : ↑ [001]
Domaines clairs : ↓ [00$\bar{1}$]

Echelle | 0,5 mm — 0,5 mm

fermeture. La diminution de largeur des bandes obliques à mesure que H augmente est visible sur la figure 1, vues *e* et *f*.

Quant au raccordement des domaines obliques entre eux, on peut remarquer que deux domaines aimantés antiparallèlement et appartenant à deux bandes verticales différentes sont nécessairement des domaines « indigènes » ou des domaines « étrangers » l'un et l'autre. Ce sont donc des prismes de section droite identique, placés symétriquement par rapport

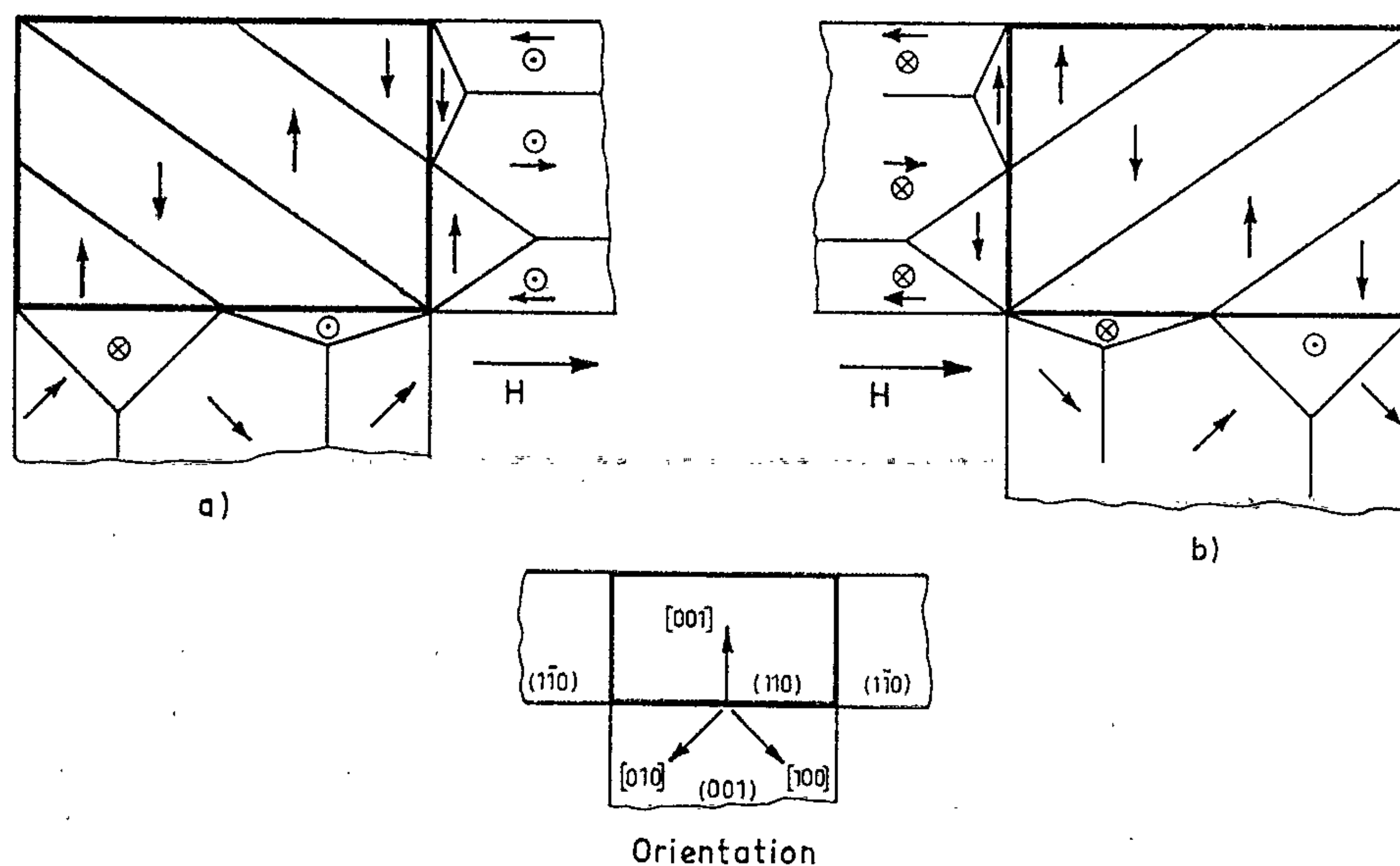


Fig. 2. — Interprétation de la structure « en chevrons ». (*a*) Région primitivement aimantée suivant [001]; (*b*) Région primitivement aimantée suivant [00$\bar{1}$].

à un plan (1$\bar{1}$0). Ils seront donc tout naturellement séparés par une paroi à 180° parallèle à (1$\bar{1}$0), ce que montre bien la figure 1. Au contraire, deux domaines obliques aimantés dans le même sens sont des prismes de sections tout à fait différentes, sans relation de symétrie. Le raccordement de tels domaines est nécessairement plus complexe. On peut supposer,

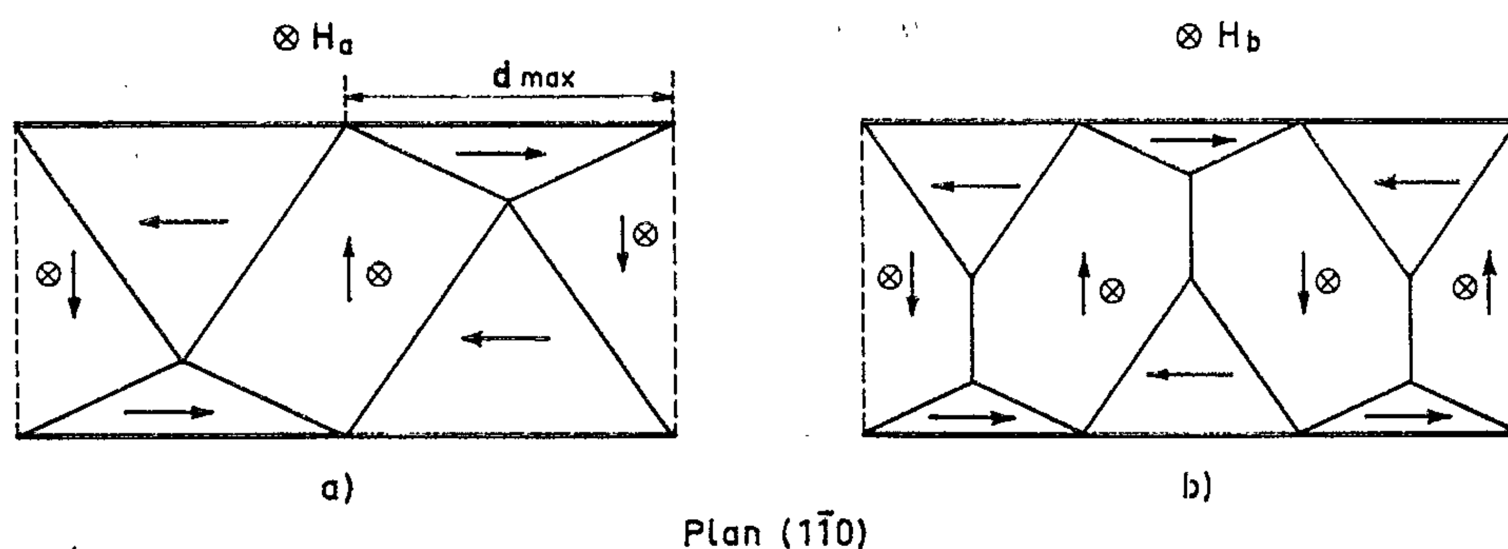


Fig. 3. — Coupe par un plan (1$\bar{1}$0), montrant l'évolution de la structure « en chevrons » lorsque l'intensité du champ magnétique appliqué croît : $H_b > H_a$.

en première approximation, qu'il doit se faire suivant le plan défini par les intersections des faces des prismes; avec cette hypothèse, le raccordement de deux domaines obliques aimantés suivant [001] a lieu suivant $[\bar{1}12]$ alors que le raccordement de deux domaines aimantés suivant $[00\bar{1}]$ doit être suivant $[1\bar{1}2]$. Ces deux directions admettent [001] pour bissectrice et font entre elles un angle de 70°. La figure 1 montre que le raccordement de domaines aimantés dans le même sens se fait suivant des directions différentes et symétriques par rapport à [001] suivant qu'il s'agit de domaines sombres ou de domaines clairs; l'angle de 70° calculé est en assez bon accord avec l'expérience.

Il faut encore noter, comme l'ont fait remarquer Dylgerov et Degtyarev (5), que seuls apparaissent, dans l'examen des parois de Bloch par la méthode de Bitter, des morceaux de parois parallèles à [001]. La raison pour laquelle les parois des domaines obliques ne sont pas visibles n'est pas évidente. D'après notre modèle, les parois visibles sont les seules parois de Bloch à 180° parallèles à $(1\bar{1}0)$.

Enfin, considérons les valeurs de l'aimantation pour lesquelles on observe la structure en chevrons. D'après notre modèle, l'aimantation devrait, lorsque la structure en chevrons est complète, être supérieure ou égale à $J_s/2\sqrt{2}$ (*fig.* 3*a*); on devrait donc mesurer $B \geqq 7150$ G.

Si l'on se réfère aux valeurs de B portées sur la figure 1, et si l'on tient compte du fait que, le champ démagnétisant dans la plaque n'étant pas uniforme, le processus de réarrangement des domaines se fait de façon inhomogène, on peut considérer que l'accord avec le modèle est très satisfaisant.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) Extrait de la *Thèse de 3e cycle* de M. Schlenker, Grenoble, 1964 (non publiée).

(2) J. J. Gniewek a donné le nom de chevrons à une configuration très différente de celle étudiée ici (*J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 3618). Le terme de chevron nous paraît cependant être le mieux adapté à la description de la structure dont nous traitons.

(3) L. J. Dijkstra et U. M. Martius, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 146.

(4) L. V. Kirenski, M. K. Savchenko et I. F. Degtyarev, *J. E. T. P.*, 37, 1959, p. 616; D. A. Laptei et V. S. Tcherkachine, *Izvestia Akademii Nauk S. S. S. R.*, 25, 1961, p. 1461.

(5) V. D. Dylgerov et I. F. Degtyarev, *Kristallografiya*, 5, 1960, p. 809.

(*Laboratoire d'Electrotastique et de Physique du Métal*, B. P. 319, *Grenoble*.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Production de jets moléculaires rapides d'argon d'énergie comprise entre* 50 *et* 200 eV *et mesure de leurs spectres de vitesses.* Note (*) de MM. **F.-Marcel Devienne**, **Robert Clapier** et **Jacques Souquet**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans de précédentes Notes, nous avons décrit la production de jets moléculaires d'argon d'énergie comprise entre 500 et 3 000 eV ([1]) et la méthode utilisée pour mesurer leur spectre d'énergie ([2]).

Rappelons que ces jets moléculaires rapides sont produits en neutralisant un faisceau d'ions d'énergie (eV) par un jet moléculaire lent qui lui est perpendiculaire. La mesure des vitesses se fait par mesure de temps de vol, en utilisant une déflexion latérale du faisceau d'ions produits par un condensateur plan dont une armature est portée à un potentiel V, tandis qu'on applique sur la deuxième des impulsions rectangulaires I d'amplitude — V. L'impact du paquet de molécules rapides sur une cible en aluminium produit une émission électronique qu'on amplifie à l'aide d'amplificateurs à faible bruit et résistance d'entrée élevée, émission dont on examine le retard par rapport à I.

Dans le cas de jets moléculaires d'énergie inférieure à 200 eV, nous avons dû apporter un certain nombre de modifications :

1° à la méthode de production du jet moléculaire rapide;

2° à la méthode de mesure du spectre de vitesses du jet moléculaire rapide.

1. *Production des jets moléculaires rapides.* — En raison des difficultés rencontrées dans la focalisation de faisceaux d'ions d'aussi faible énergie, il ne nous a pas été possible d'obtenir, par la technique du jet moléculaire croisé, un jet moléculaire rapide suffisamment intense.

Nous avons donc décidé d'utiliser les molécules neutres rapides produites par échange de charges dans le canal d'extraction de la source d'ions. Les ions extraits simultanément sont alors déflectés par un condensateur plan à la sortie du canal d'extraction.

Ce canal a 10 mm de long, 4 mm de diamètre et la pression à l'intérieur de la source d'ions est de l'ordre de 20 μ de mercure. Le processus d'échange de charges est donc extrêmement efficace dans le canal et d'ailleurs il est un facteur de limitation du courant extrait dans le cas où l'on veut utiliser les ions après leur extraction. En utilisant ce procédé, nous avons obtenu des jets moléculaires ayant une intensité de quelques 10^{12} mol.s^{-1}.cm^{-2}.

Pour mesurer la dispersion d'énergie du jet moléculaire ainsi obtenu nous avons dû faire appel à un procédé différent de celui utilisé à plus haute énergie.

2. *Détermination de la répartition des vitesses des molécules rapides.* — Le procédé de déflexion du faisceau d'ions n'est plus ici utilisable, car les molécules rapides sont produites dans la source elle-même. Nous avons résolu le problème du « découpage » du jet moléculaire en appliquant à l'anode de la source d'ions des signaux rectangulaires d'amplitude $+V$, de largeur t_1, de taux de récurrence $r = t_2/t_1$, au lieu de lui appliquer un potentiel d'extraction continu $+V$.

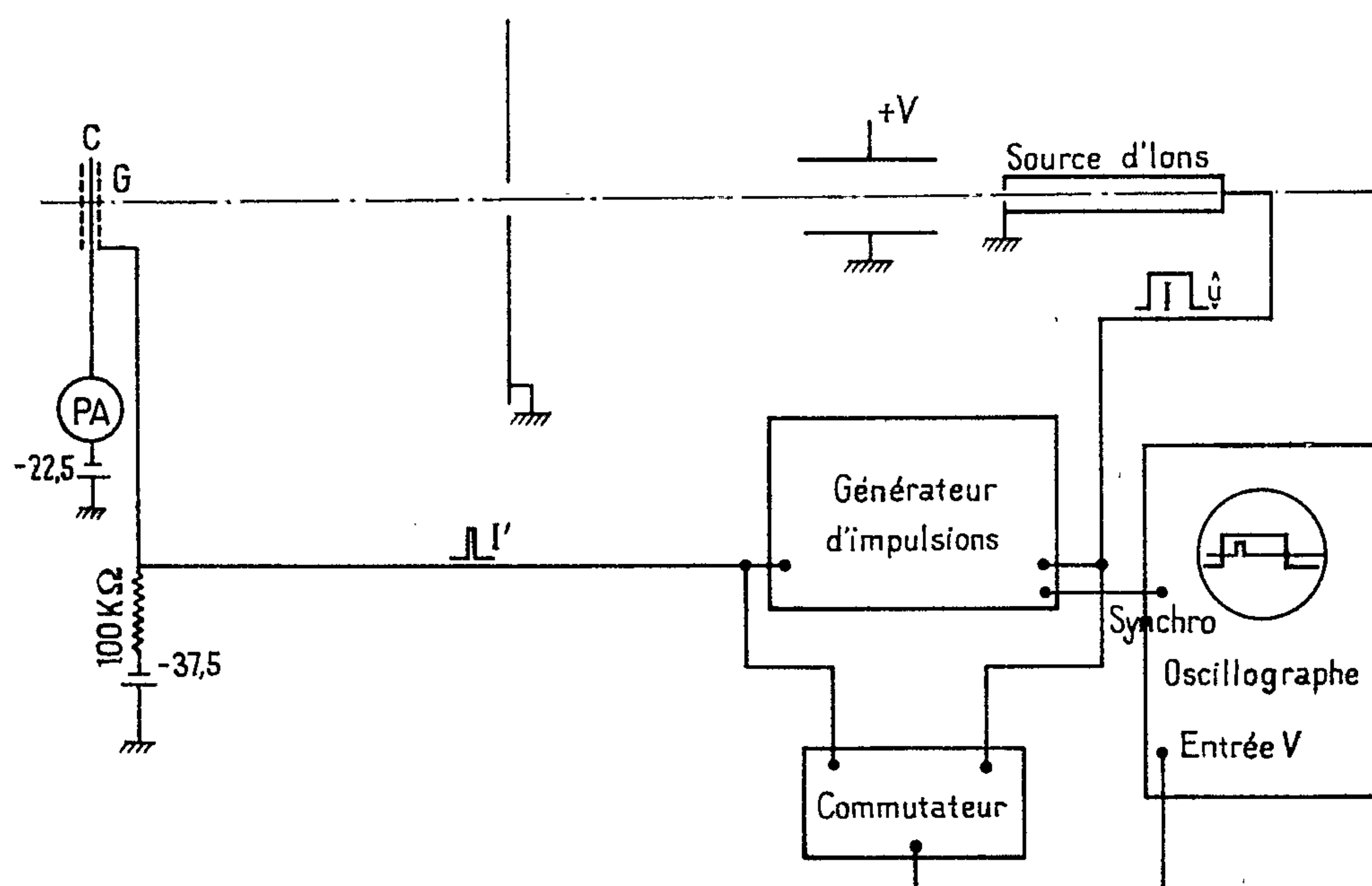


Fig. 1.

Si $f(\tau)$ est la répartition de temps de vol des molécules entre l'électrode d'extraction et une cible d'aluminium C située à la distance l du canal, le courant électronique provoqué par l'arrivée d'un paquet de molécules ν_m émises simultanément en $t = 0$ a la forme

$$i(t) = \gamma\nu_m \int_0^t f(\tau)\, d\tau.$$

Nous amplifions ce courant au moyen d'amplificateurs à gain élevé et faible bruit dont la sortie est reliée à l'entrée Y d'un oscillographe cathodique. La base de temps de cet oscillographe est déclenchée en synchronisme avec les impulsions I. La courbe obtenue est photographiée et, en dérivant par rapport au temps, nous obtenons $f(\tau)$, donc, par changement de variable, $g(u)$, distribution des vitesses dans le jet. Cette méthode d'examen de $i(t)$ ne nous a pas permis une précision suffisante pour des énergies

inférieures à 110 eV. En effet, en raison de la large bande passante de l'amplificateur (500 kHz) et de la haute valeur de la résistance d'entrée nécessaire (2 MΩ), le bruit thermique de cette résistance est de l'ordre de 40 μV r. m. s. Vu la décroissance de γ et donc de i avec l'énergie des molécules, le rapport signal/bruit devient faible au-dessous de 110 eV pour devenir de l'ordre de 1 vers 70 eV.

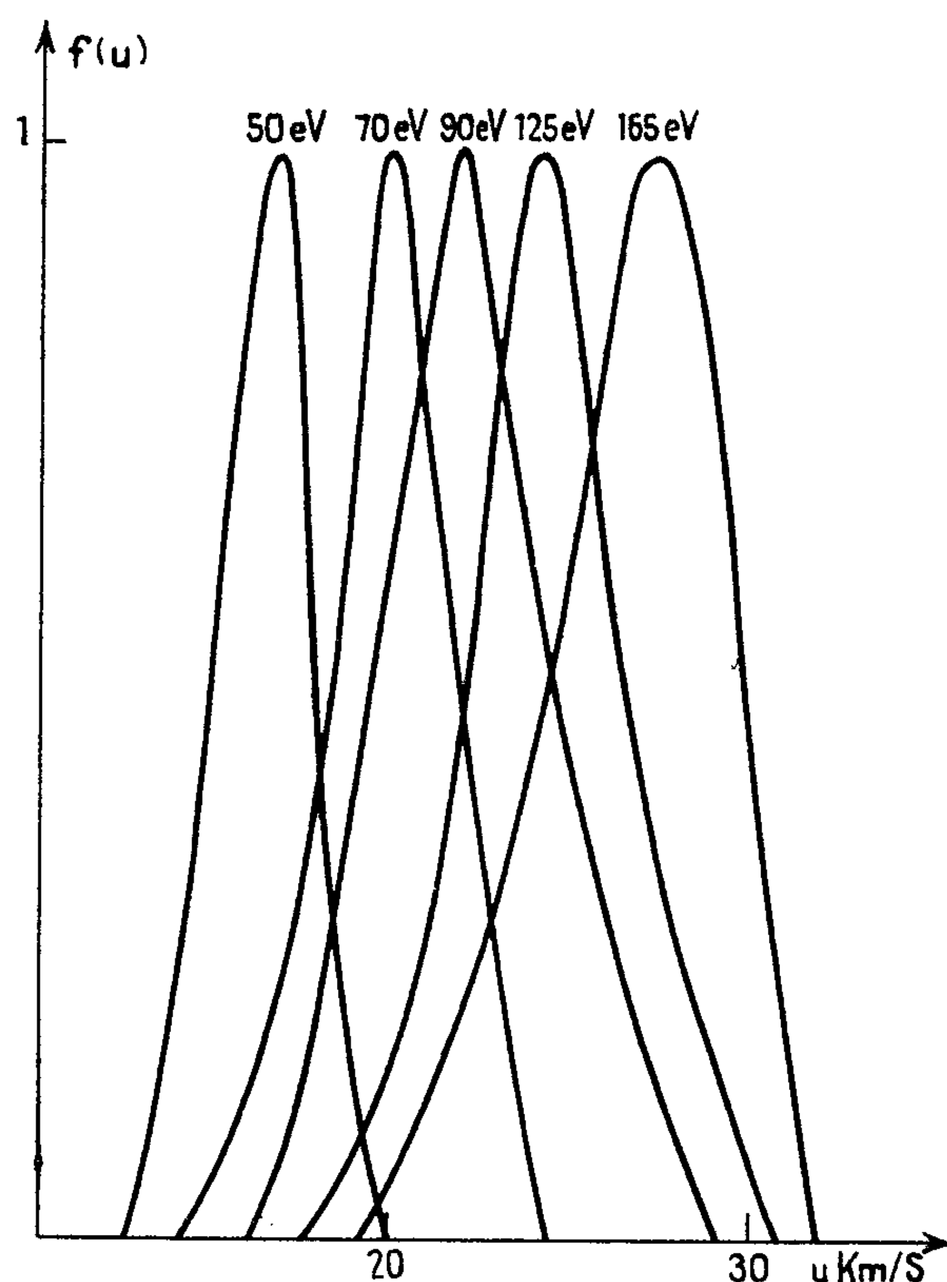


Fig. 2.

Nous avons donc imaginé et mis au point une méthode d'examen de $i(t)$ qui utilise un procédé d'échantillonnage (*fig.* 1).

Nous avons relié la cible C à un picoampèremètre P et placé autour de C une grille G. Lorsque G est polarisée à une tension négative, elle bloque l'émission électronique de C à partir de — 15 V.

P indique donc zéro. Si nous envoyons sur G des impulsions positives I′ de durée t'_1 très faible, distantes de t_2 et décalées d'un temps t par rapport aux impulsions I, le picoampèremètre P va indiquer

$$i'(t) = i(t)\frac{t'_1}{t_2}$$

si t'_1 et t_2 sont faibles devant la constante de temps d'entrée R*c* de P. En faisant varier t et en notant $i'(t)$, nous pouvons tracer ainsi la courbe et, par dérivation, obtenir $f(t)$.

La bande passante du picoampèremètre étant de 0,1 Hz, le bruit est négligeable devant le signal. Cette méthode nous a permis de relever les spectres d'énergie du jet moléculaire jusqu'à une énergie de 44 eV (*fig.* 2).

Nous espérons, grâce à cette méthode, obtenir des jets moléculaires d'une énergie d'une dizaine d'électronvolts et déterminer la courbe de dispersion des vitesses qui lui correspond.

(*) Séance du 6 avril 1964.

(1) F.-M. Devienne, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1242.
(2) F.-M. Devienne, R. Clapier et J.-C. Roustan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2733.

(*Laboratoire méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice, Alpes-Maritimes.*)

LUMINESCENCE. — *Un mode d'excitation impulsionnel dans le domaine de la nanoseconde.* Note (*) de M. **Jean Berthelot**, présentée par M. Jean Lecomte.

De nombreux expérimentateurs ont étudié les décharges à travers un gaz d'un condensateur chargé sous haute tension : mais l'émission de lumière intense possède une durée de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes, dans les cas les plus favorables.

Des mesures spectroscopiques très précises de la lumière émise pendant ces décharges, ont apporté des renseignements sur l'évolution d'un spectre en fonction des différents paramètres de la décharge et une connaissance plus approfondie des différents processus d'excitation atomique en compétition et de leurs probabilités relatives.

L'objet initial de nos recherches était d'étudier un mode précis d'excitation des gaz monoatomiques ou moléculaires qui soit suffisamment sélectif pour déterminer, par exemple, les durées de vie de niveaux excités et leur population avec une grande précision, et d'interpréter ainsi valablement les résultats expérimentaux obtenus.

Les résultats inattendus, que nous avons tout d'abord obtenus par cette méthode d'excitation ([1]), nous ont conduit à augmenter le degré de sélectivité de ce type d'excitation en améliorant les performances du dispositif expérimental dans le domaine de la nanoseconde.

Mettre au point un dispositif électronique pouvant délivrer des impulsions, ayant des temps de montée de l'ordre de quelques nanosecondes et d'amplitude suffisante pour exciter une décharge dans un gaz, laisse supposer une étude préalable précise du régime d'excitation impulsionnel de très courte durée, de manière qu'il réponde aux exigences des informations fondamentales qu'on désire mettre en évidence.

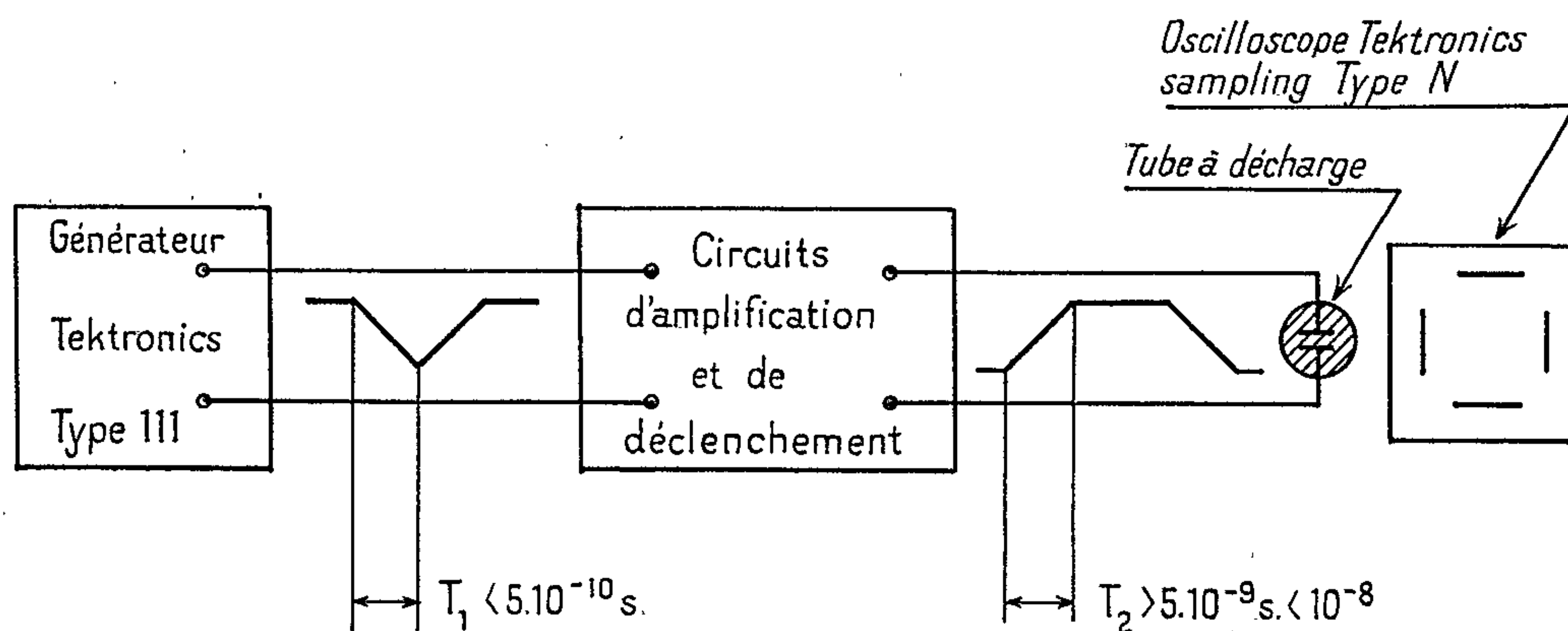


Fig. 1.

La figure 1 montre l'ensemble du dispositif expérimental d'excitation et de mesure, dont la particularité fondamentale est la réponse rapide à toute fonction unitaire ou saut unité.

Quant à la figure 2, elle nous présente le schéma électronique d'un générateur déclenché d'impulsions de décharges de très courte durée; à partir de cet ensemble, il est possible d'obtenir des impulsions d'excitation ayant des temps de montée de l'ordre de 5 ns et d'une durée de 10^{-8} s.

Compte tenu des performances de ce dispositif, générateur d'impulsions de décharge, nous nous efforçons de mettre en évidence de quelle manière

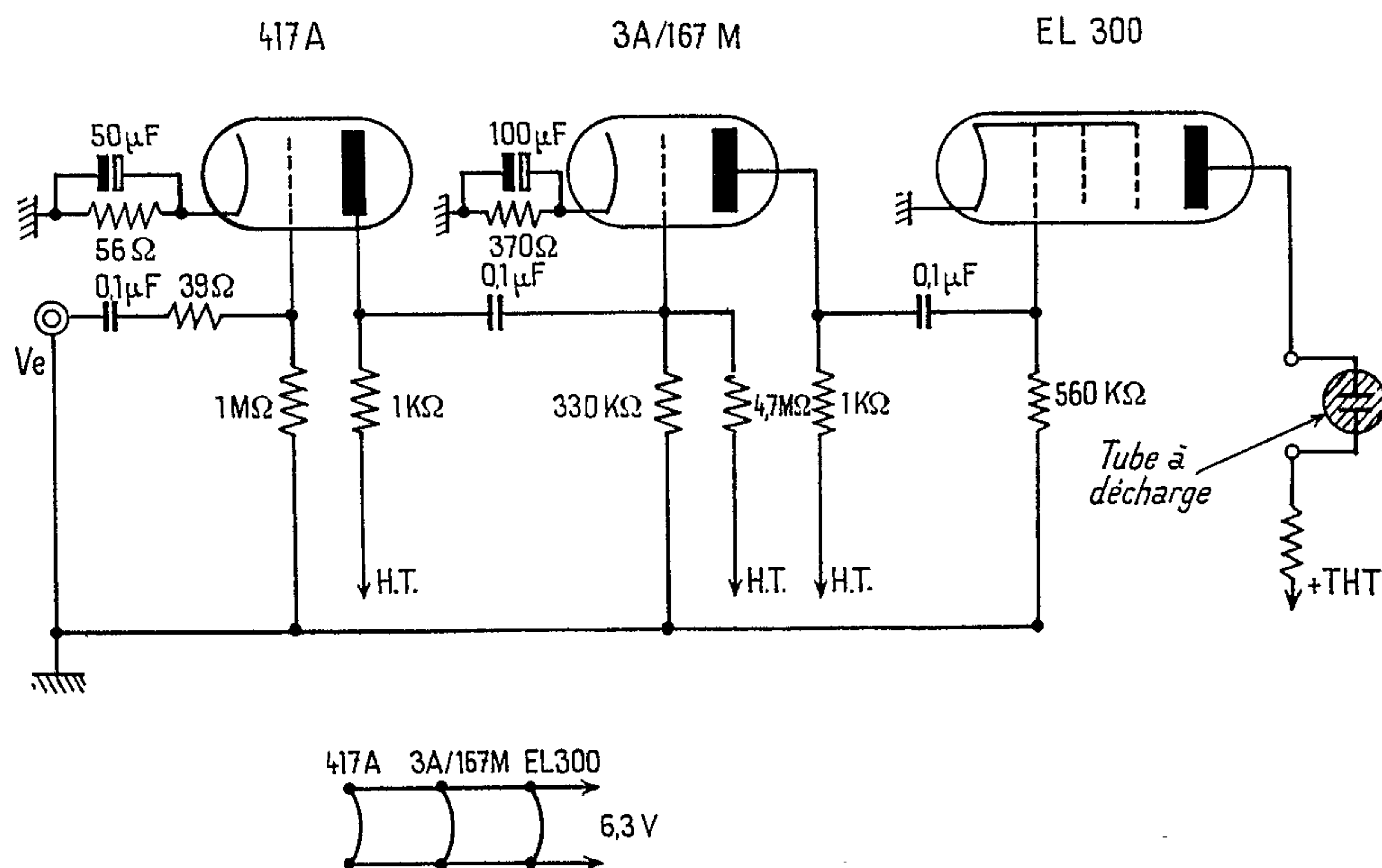


Fig. 2.

se traduisent les caractéristiques d'une impulsion excitatrice sur celles de l'impulsion lumineuse correspondante, ou encore, du degré d'excitation d'un niveau déterminé.

Nous étudions tout d'abord l'influence du temps de montée (τ_d) de l'impulsion de décharge dans le xénon, sur la durée (τ_m) de l'impulsion lumineuse correspondante, traduite en impulsion V(t) à l'anode du photomultiplicateur de détection (*fig.* 3).

Cette courbe montre que, plus le temps de montée de l'impulsion de décharge est court, plus la durée de l'impulsion lumineuse est brève ($\tau_0 \neq \tau_m$); τ_0, durée de vie moyenne des atomes excités.

La courbe de la figure 4 représente l'évolution de la durée de l'émission lumineuse globale en fonction de la durée (t, µs) de l'impulsion excitatrice de la décharge. On remarque que, contrairement à la courbe (*fig.* 4) de $\tau_m = f(\tau_d)$, de grandes variations dans la durée de l'impulsion exci-

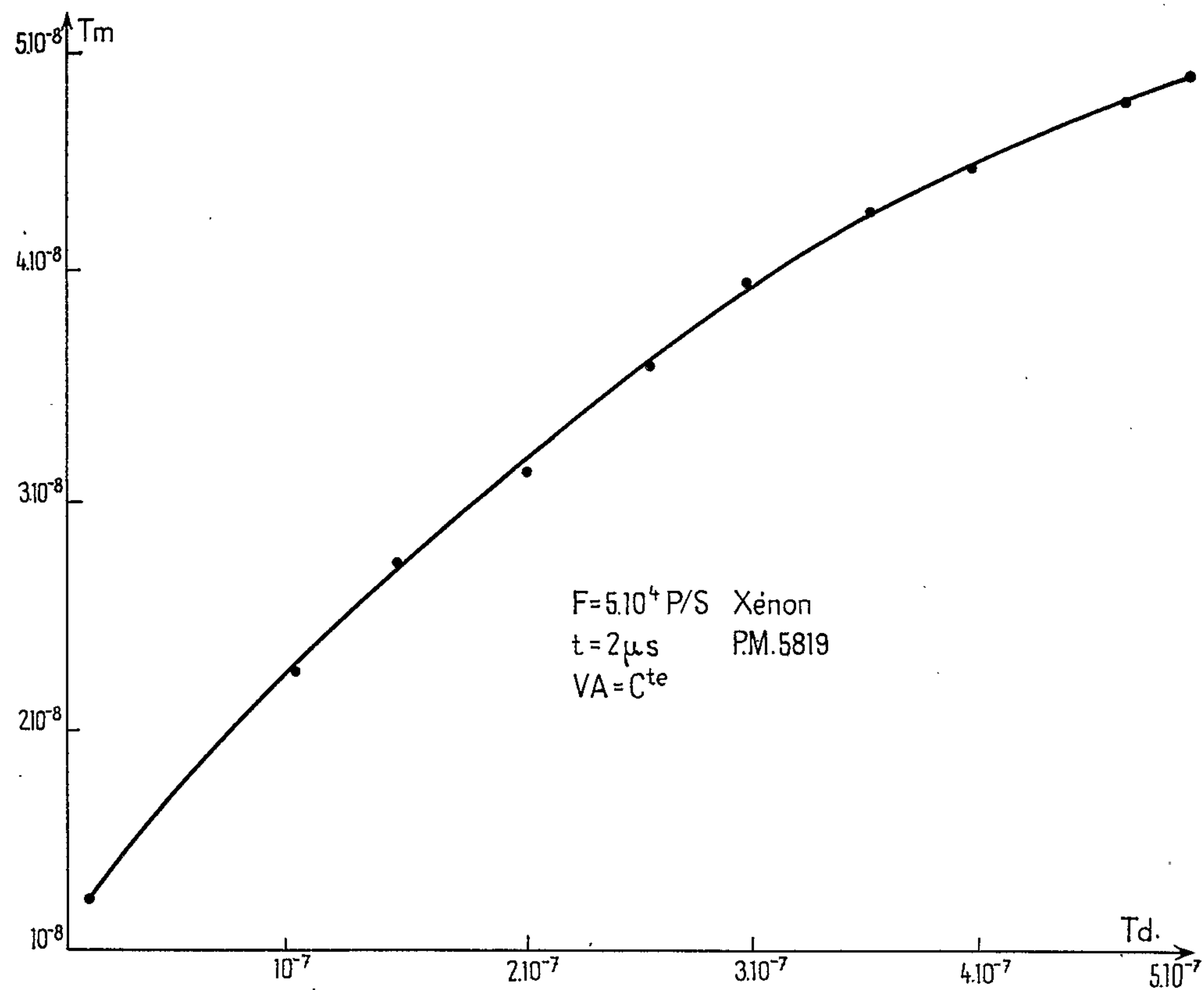

Tm
5.10⁻⁸
4.10⁻⁸
3.10⁻⁸
2.10⁻⁸
10⁻⁸
F=5.10⁴ P/S Xénon
t = 2 μs P.M. 5819
VA = Cᵗᵉ
Td.
10⁻⁷
2.10⁻⁷
3.10⁻⁷
4.10⁻⁷
5.10⁻⁷

Fig. 3.

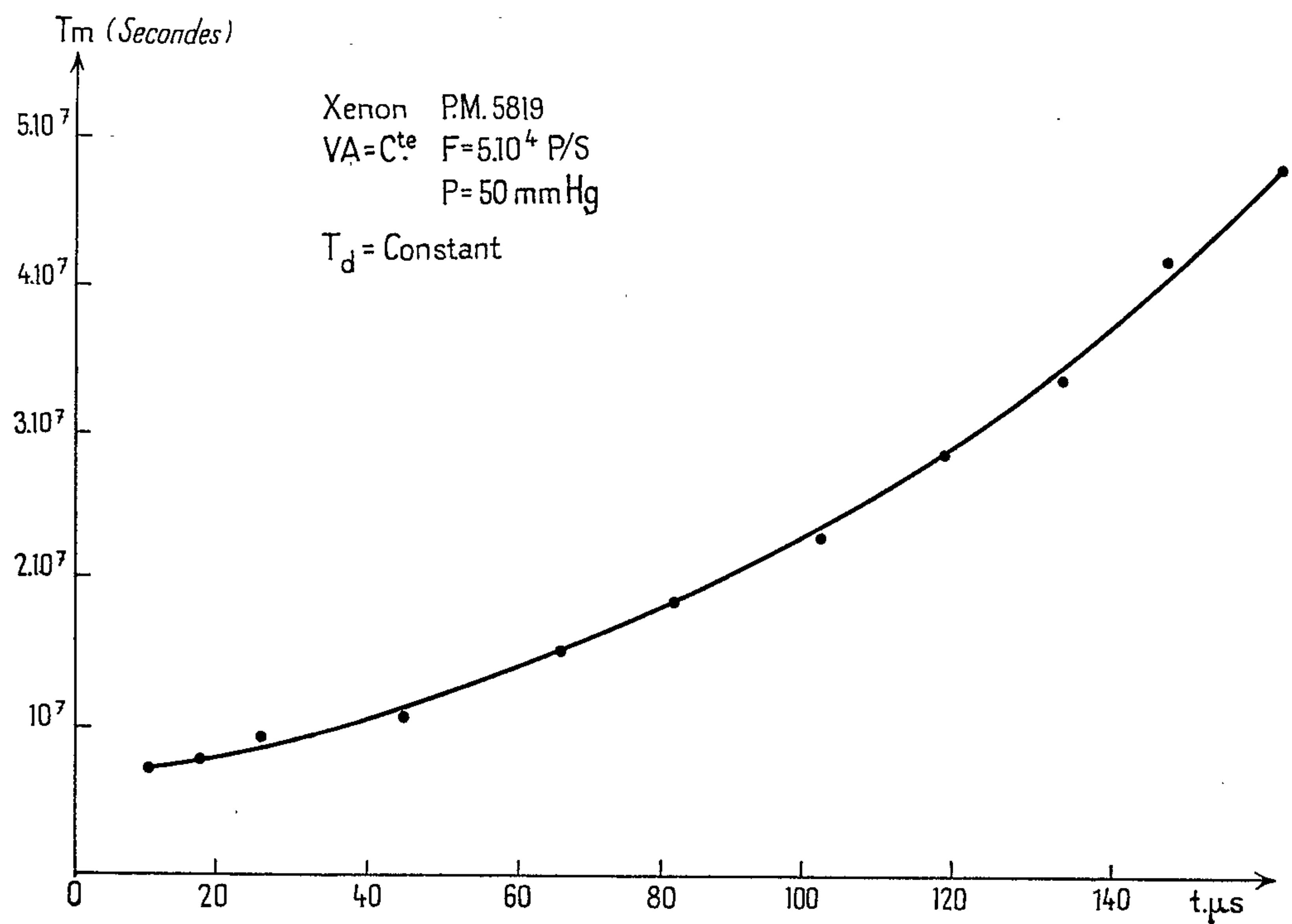

Tm (Secondes)
5.10⁷
4.10⁷
3.10⁷
2.10⁷
10⁷
Xenon P.M. 5819
VA=Cᵗᵉ F=5.10⁴ P/S
P= 50 mm Hg
Td = Constant
0
20
40
60
80
100
120
140
t.μs

Fig. 4.

tatrice, n'ont qu'une très faible influence sur celle de l'émission lumineuse correspondante (et également dans le cas d'une décharge dans le xénon).

En résumé, ce mode d'excitation impulsionnel doit permettre une investigation plus profonde, par exemple de l'évolution de l'intensité d'une transition optique en fonction du temps ou encore, une étude plus précise sur les durées de vie de niveaux excités et la densité de population de ces niveaux avec des temps de résolution très courts.

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5102.

(*Laboratoire Curie*,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

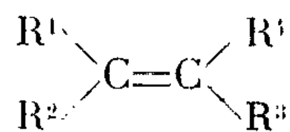
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de l'addition du brome sur les oléfines. Influence de la structure sur la vitesse de bromation des oléfines aliphatiques.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Gérard Mouvier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les influences de la structure sur la réactivité des oléfines aliphatiques dans l'addition du brome sont discutées en fonction du degré de substitution, de la position relative et de la nature des substituants. Par un choix de certaines structures et la discussion des variations relatives des constantes de vitesse des modèles étudiés, l'intervention des seuls effets polaires et stériques explique les variations de réactivité. Une additivité de ces effets est retenue. A partir de ces conclusions, la relation linéaire d'énergie libre suivante est proposée :

$$\log k = 7{,}38 - 5{,}22\,\Sigma\sigma^* + 0{,}90\,\Sigma E_s$$

Elle est valable pour les 24 oléfines retenues. Les constantes de vitesse de bromation de 11 oléfines sont communiquées.

Le centre réactionnel d'une oléfine aliphatique est constitué par deux carbones doublement liés qui peuvent porter quatre substituants alcoyles :



Pour aborder la discussion des influences structurales sur ce centre réactionnel, nous tiendrons compte :

— du degré de substitution, égal au nombre d'atomes d'hydrogène de l'éthylène remplacés par des groupes alcoyles;

— de la nature des substituants;

— de la position relative des substituants.

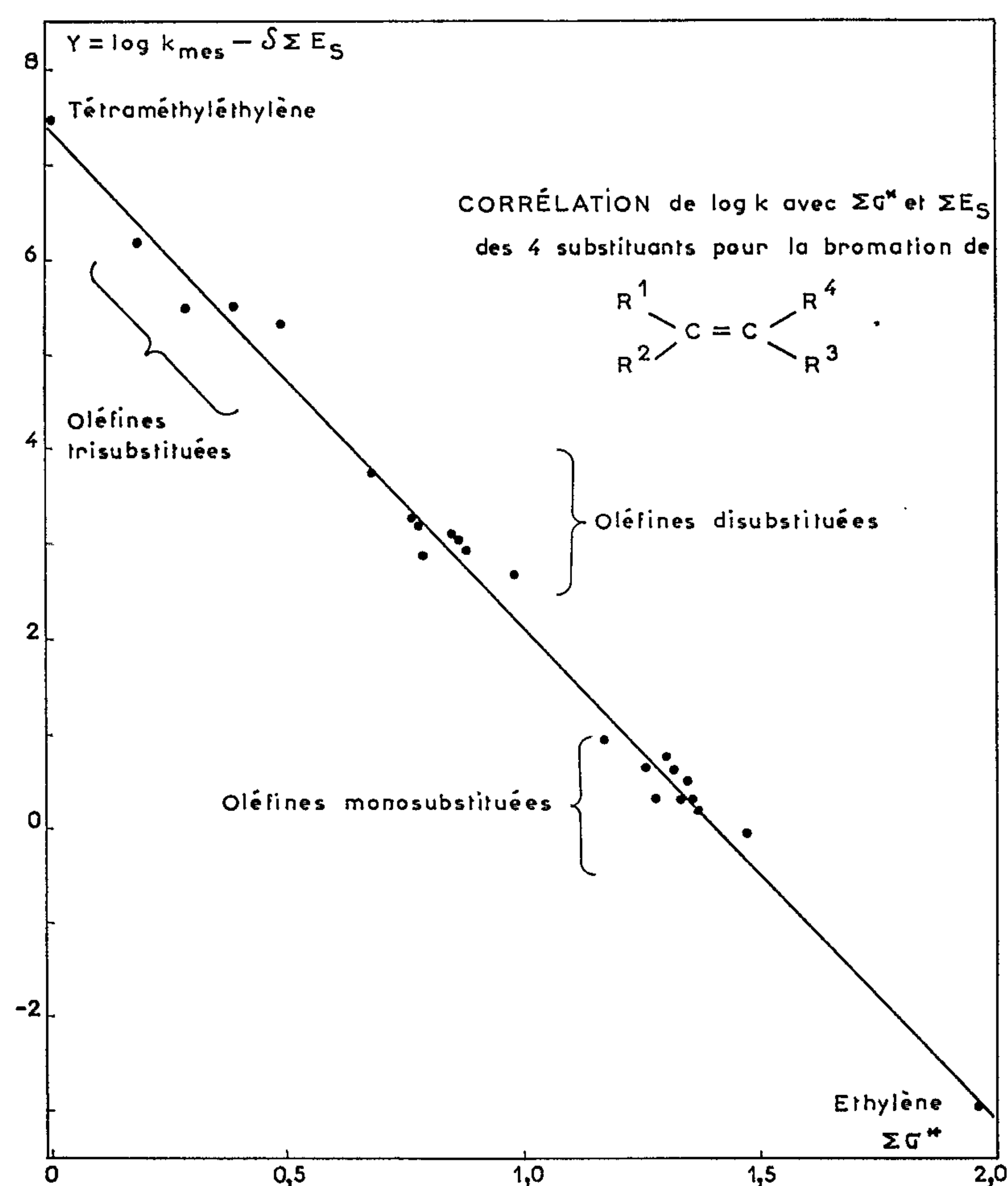
1. Résultats cinétiques. — L'examen des données cinétiques nécessite des modèles différents de chaque type d'oléfines. Il a porté sur 37 oléfines dont 26 ont déjà fait l'objet de publications [(1), (2)] et dont 11 ont été étudiées récemment, toujours dans les mêmes conditions expérimentales (méthanol + 0,2 mole.l^{-1} NaBr, à 25°C) : propène, $1{,}84.10^3$; méthyl-3 butène-1, $1{,}70.10^3$; méthyl-4 pentène-1, $9{,}94.10^2$; diméthyl-3.3 butène-1, $8{,}02.10^2$; vinylcyclohexane, $1{,}82.10^3$; isobutène, $1{,}64.10^5$; méthyl-2 butène-1, $2{,}68.10^5$; méthyl-2 pentène-1, $1{,}62.10^5$; triméthyl-2.4.4 pentène-1, $5{,}01.10^3$; méthyl-2 butène-2, $2{,}76.10^6$; éthyl-3 pentène-2, $3{,}04.10^6$ l.$mole^{-1}$.mn^{-1}.

2. Étude semi-quantitative des influences des substituants. — 1° *Position relative des substituants.* — Les trois oléfines disubstituées portant les mêmes substituants ont des réactivités différentes : « gem » $R^1R^2C{=}CH_2$; « cis » et « trans » $R^1CH{=}CHR^2$. Lorsque R^1 et R^2 sont des groupes *n*-alcoyles, l'isomère *gem* est environ trois fois plus réactif que l'isomère *trans* et deux fois plus que l'isomère *cis*.

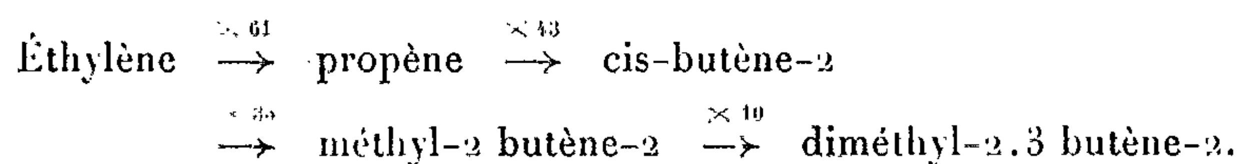
Nous avons déjà expliqué (2) la plus grande réactivité de l'isomère *cis* par rapport au *trans* par des interactions stériques moindres dans le complexe de transition. Par ailleurs, C. K. Ingold (3) a montré que dans

l'isomère *gem*, les effets inducteurs des deux groupes alcoyles s'ajoutent. La molécule prend une polarisation permanente importante qui n'existe pas dans les deux autres isomères et qui explique la plus grande réactivité.

En conséquence, parmi les oléfines disubstituées, nous choisirons l'isomère *cis* moins « encombré » que le *trans* et plus comparable que le *gem* aux oléfines tri et tétrasubstituées.



2° *Degré de substitution.* — Aux remplacements successifs des quatre atomes d'hydrogène de l'éthylène par des groupes méthyles, correspondent des augmentations continues de la vitesse :

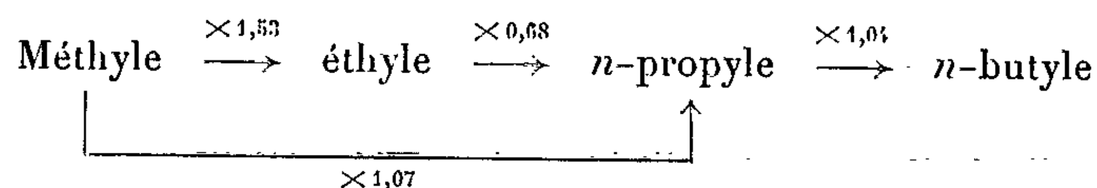


$$\text{Éthylène} \xrightarrow{\times 61} \text{propène} \xrightarrow{\times 43} \text{cis-butène-2}$$
$$\xrightarrow{\times 35} \text{méthyl-2 butène-2} \xrightarrow{\times 10} \text{diméthyl-2.3 butène-2.}$$

C. K. Ingold (3) a étudié ce problème particulier dans des conditions spéciales. Une comparaison de ses résultats et des nôtres sera effectuée par ailleurs (4).

3° *Nature des substituants.* — *a. Groupes n-alcoyles :* En remplaçant dans une oléfine un groupe *n*-alcoyle par un autre, on trouve un facteur

d'augmentation sensiblement constant, quel que soit le degré de substitution et la position relative des substituants



Dans les limites considérées, chaque groupe *n*-alcoyle semble donc avoir un effet spécifique constant, indépendant de la structure de l'oléfine et additif puisqu'on peut substituer successivement, par exemple, les deux méthyles du cis-butène-2 par deux éthyles et observer les facteurs successifs sensiblement égaux 1,60 et 1,55.

Remarquons que le groupe éthyle a un effet accélérateur très grand par rapport aux autres groupes *n*-alcoyles. On ne peut pas l'attribuer à l'hyperconjugaison puisque si celle-ci est effectivement moins importante pour un substituant éthyle que pour un méthyle, elle devrait être la même pour un *n*-propyle ou un *n*-butyle. L'effet accélérateur du groupe éthyle comparé aux autres groupes *n*-alcoyles sera interprété quantitativement par leurs constantes polaires et stériques respectives (§ 3).

b. Groupes alcoyles ramifiés : La diminution de vitesse par des groupes très ramifiés est d'autant plus forte que le degré de substitution de l'oléfine croît. Ainsi un groupe néopentyle (par rapport à un méthyle) diminue la constante de vitesse par un facteur de 5,3 dans les oléfines monosubstituées et par 33 dans les *gem*-disubstituées.

Une discussion plus poussée sur les oléfines très encombrées permet de mettre en évidence l'effet stérique dû à chaque groupe ramifié, l'exaltation de ces effets pour les oléfines polysubstituées et les interactions stériques importantes au niveau du complexe de transition.

4° *Conclusion de l'étude semi-quantitative.* — Si pour chaque substituant alcoyle on peut envisager, *a priori*, un effet inducteur, un effet stérique et un effet d'hyperconjugaison, l'étude comparative de nos résultats a permis d'éliminer pratiquement l'effet d'hyperconjugaison.

L'effet global d'un substituant se décompose en un effet polaire et un effet stérique. *Il est constant et additif dans certaines limites.* On peut donc penser que chacun des deux effets est lui-même constant et additif, mais ceci n'est certainement plus valable pour les oléfines pour lesquelles on observe une exaltation de ces effets :

— exaltation des effets polaires pour les oléfines *gem*-disubstituées;

— exaltation des effets stériques pour les oléfines portant plus d'un substituant « encombrant » (c'est-à-dire autre que l'hydrogène, le méthyle et l'éthyle).

Pour établir une relation linéaire d'énergie libre valable dans toute l'échelle de réactivité des oléfines, nous avons donc éliminé les oléfines présentant ces exaltations. Il est encore nécessaire de faire un choix entre deux isomères géométriques : nous avons préféré les oléfines *cis* pour des

considérations stériques ([2]), mais on peut cependant obtenir une corrélation presque aussi bonne avec les oléfines *trans*.

3. RELATION LINÉAIRE D'ÉNERGIE LIBRE. — Les conclusions de l'étude précédente sur les effets des substituants justifient les hypothèses de travail utilisées dans notre premier essai de corrélation ([1]) et encore utilisées dans ce deuxième essai.

Nous pouvons ainsi retenir 24 oléfines classées par ordre d'effet polaire ($\Sigma\sigma^*$) décroissant : diméthyl-2.3, butène-2; triméthyl-2.4.4 pentène-2; éthyl-3 pentène-2; cis-méthyl-3 pentène-2; méthyl-2 butène-2; cis-diméthyl-4.4 pentène-2; cis-heptène-3; cis-hexène-3; cis-méthyl-4 pentène-2; cis-heptène-2; cis-hexène-2; cis-pentène-2; cis-butène-2; diméthyl-3.3 butène-1; méthyl-3 pentène-1; méthyl-3 butène-1; diméthyl-4.4 pentène-1; vinylcyclohexane; hexène-1; méthyl-4 pentène-1; pentène-1; butène-1; propène et éthylène.

L'établissement d'une relation linéaire d'énergie libre permet seule de séparer quantitativement la contribution polaire de la contribution stérique de chacun des quatre substituants, et de démontrer leur additivité.

L'équation générale est :

$$\log k = (\log k_0)_{\text{calc}} + \rho^*.\Sigma\sigma^* + \delta.\Sigma E_s,$$

avec $\Sigma\sigma^*$, somme des constantes polaires des quatre substituants ([5]); ΣE_s, somme des constantes stériques des quatre substituants ([5]).

La méthode de calcul habituelle permet d'obtenir la constante polaire ρ^* et la constante stérique δ de la réaction, ainsi que l'ordonnée à l'origine $(\log k_0)_{\text{calc}}$.

On obtient ainsi :

$$\log k = 7,381 - 5,221\,\Sigma\sigma^* + 0,896\,\Sigma E_s.$$

Le coefficient de corrélation multiple $R = 0,987$ et la déviation standard $\delta' = 0,119$ montrent que la corrélation obtenue est très satisfaisante. Elle permet de recalculer les logarithmes des constantes de vitesse avec une erreur moyenne de 0,196 unité logarithmique (u. l.).

Nous avons porté graphiquement (*fig.* 1) les constantes de vitesse corrigées des effets stériques ($Y = \log k - \delta.\Sigma E_s$) en fonction des constantes polaires. On peut remarquer que si log k varie de 6 u. l., l'intervention des paramètres stériques élargit l'échelle sur un domaine de 10,5 u. l.

Cette corrélation statistiquement valable dans un domaine aussi étendu, permet l'étude quantitative détaillée de nombreux problèmes d'interactions structurales.

(*) Séance du 3 août 1964.

([1]) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1325.
([2]) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *Tetrahedron Letters*, 1964 (sous presse).
([3]) S. V. ANANTAKRISHNAN et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1396.
([4]) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *J. Chim. Phys.*, 1964 (sous presse).
([5]) R. W. TAFT Jr, *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman, chap. 13, 1956, John Wiley and Sons, New-York.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Isomérisation des oléfines par les catalyseurs mixtes de Ziegler.* Note (*) de MM. **Yves Chauvin** et **Gilles Lefebvre**, transmise par M. Georges Champetier.

L'aptitude de certains catalyseurs Ziegler à provoquer la migration des doubles liaisons oléfiniques, est mise en évidence sur des oléfines différemment substituées. Les différences observées dans le comportement de la réaction conduisent à proposer un mécanisme par formation de complexe π allylique.

Les catalyseurs mixtes de Ziegler (sel d'un métal de transition et composé organométallique réducteur) utilisés pour la polymérisation stéréospécifique des oléfines-α et des diènes, sont susceptibles de favoriser un certain nombre d'autres réactions : c'est ainsi qu'a été étudié leur rôle dans l'hydrogénation des composés insaturés en phase homogène (1); leur action alkylante et isomérisante a, d'autre part, été fréquemment constatée au cours des polymérisations; on a pensé que l'étude de cette dernière fonction appliquée à des oléfines de différentes structures pourrait contribuer à la connaissance des mécanismes encore obscurs de leur action.

Dans un premier temps, on a soumis le butène-1 pur, à température ambiante, à l'action de divers systèmes catalytiques formés *in situ*, par action de l'aluminium triéthyle sur les halogénures des métaux de transition de la première série; seuls ont montré une activité importante les sels de chrome, de fer et de nickel.

On a ensuite évalué, à l'aide du butène-1 également le comportement du système $Al\,Et_3$-$Ni\,Cl_2$, 2-pyridine (rapport molaire : $Al/Ni = 4$) en fonction du temps. En raison de la très grande vitesse d'isomérisation les mesures ne peuvent être faites qu'en système ouvert et pour des temps de contact très faibles; pour cela on a fait diffuser le butène-1 à débit constant à travers un hydrocarbure maintenu en vigoureuse ébullition (*n*-pentane : 36°C; *n*-hexane : 69°C) et contenant le catalyseur; on analyse les gaz à la sortie du réacteur par chromatographie en phase vapeur. Sur le graphique (courbe A) on a porté les rapports butène-2 *cis*/butène-1 et butène-2 *trans*/butène-1 en fonction du temps. On constate que la chute d'activité est très rapide et que le rapport butène-2 *cis*/butène-2 *trans* est assez voisin de celui qui est prévisible par les calculs thermodynamiques. On a étudié les conséquences de l'addition de diverses substances complexantes sur cette désactivation; on voit en particulier l'effet de la triphénylphosphine ajoutée dans un rapport molaire T. P. P./Ni = 1 (courbe B), avec des rapports T. P. P./Ni de 2,3 ou 4, l'activité isomérisante du catalyseur est pratiquement inhibée.

Enfin on a soumis diverses oléfines à l'action du nickel dans les conditions standard suivantes : oléfine, 10 ml; $Ni\,Cl_2$, 2 Py, 100 mg; $Al\,Et_3$, 155 mg; 2 h à température ambiante. On a obtenu les résultats suivants.

Oléfine de départ.	Composition après isomérisation.				
	Butène-1.		Butène-2 *cis.*		Butène-2 *trans.*
Butène-1 (%)	2,5		25,6		71,9
Butène-2 (%) (-*trans* 95 % *cis* 5 %)	2,4		24,0		73,6
	Pentène-1.		Pentène-2 *cis.*		Pentène-2 *trans.*
Pentène-2 (%) (*cis* 73 %-*trans* 27 %)	1,72		22,78		75,5
	Méthyl-3 butène-1.		Méthyl-2 butène-2.		Méthyl-2 butène-1.
Méthyl-3 butène-1 (%)	75,0		23,4		1,6
Méthyl-2 butène-2 (%)	0,1		98,9		1,0
Méthyl-2 butène-1 (%)	–		22,7		77,3
	M_4-P_1 (*).	M_4-P_2 *cis.*	M_4-P_2 *trans.*	M_2-P_2.	M_2-P_1.
Méthyl-4 pentène-1 (%)	2,40	10,10	85,80	1,50	0,20
Méthyl-4 pentène-2 (%) (*cis* 95,3 %-*trans* 4,6 %)	2,00	19,05	78,35	0,45	0,15
Méthyl-2 pentène-1 (%)	–	–	–	9,4	90,6

(*) M_4-P_1, méthyl-4 pentène-1; M_2-P_2, méthyl-2 pentène-2, etc.

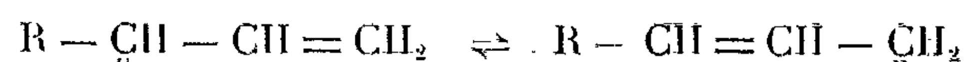
L'examen du tableau fait ressortir les points suivants :

— les butènes (1 et 2) et le pentène-2 isomérisés conduisent à un mélange dont la composition est voisine de celle qui peut être calculée par les données thermodynamiques;

— quels que soient les méthylbutènes utilisés, les mélanges obtenus ont une composition assez éloignée de l'équilibre thermodynamique; on notera l'inertie toute particulière du méthyl-2 butène-2, oléfine trisubstituée;

— les méthyl-4 pentène-1 et méthyl-4 pentène-2 *cis* et *trans* conduisent à un mélange d'isomères (1 et 2), dont la composition est voisine de celle qui peut être calculée mais entre ces trois isomères seulement : dans ce cas, la double liaison ne migre pas (ou très peu) sur le carbone tertiaire.

On ne peut interpréter l'ensemble de ces faits et principalement la différence de comportement entre le méthyl-3 butène-1 et le méthyl-4 pentène-1 (passage ou non de la double liaison sur le carbone tertiaire) par un simple mécanisme carbanionique :

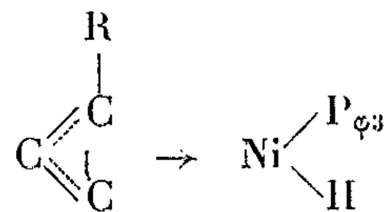


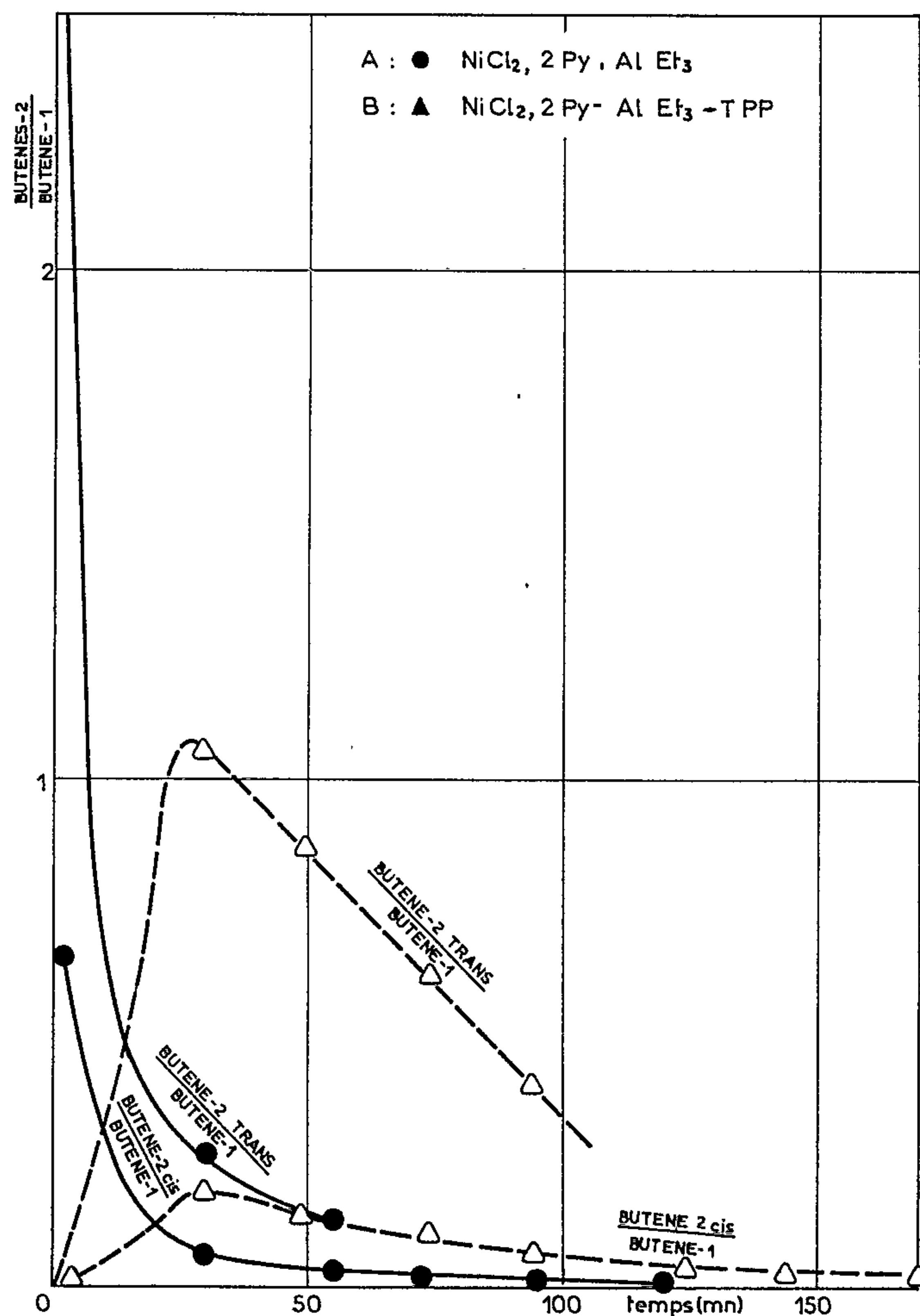
$$R - \underset{\cdot\cdot}{C}H - CH = CH_2 \rightleftharpoons R - CH = CH - \underset{\cdot\cdot}{C}H_2$$

analogue à celui qui a été proposé dans le cas de l'isomérisation des oléfines par les bases, et où la seule limitation à la migration des doubles liaisons est la difficulté de former un carbanion sur un carbone tertiaire.

Par contre, il semble qu'on puisse avoir recours à l'hypothèse de la formation d'un complexe π-allylique avec le nickel, complexe dont on

connaît la stabilité particulière en présence de triphénylphosphine et qui serait du type





Isomérisation du butène-1 : Température, 36°C; pentane, 18 cm³;
$NiCl_2$, 2 Py, 130 mg; rapport molaire : Al/Ni = 4; débit de butène, 6,5 g/h.

Dans un tel mécanisme, on note un effet défavorable des substituants placés sur les trois carbones impliqués dans le complexe π-allylique et tout particulièrement lorsque cette substitution affecte les deux carbones extrêmes du complexe.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

(¹) M. F. Sloan, A. S. Matlack et D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4014.

(*Institut Français du Pétrole,*
1, avenue du Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les structures cristallines du dioxyde de rhénium.* Note (*) de Mlles **Suzanne Tribalat**, **Marie-Louise Jungfleisch** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Francis Perrin.

Les deux variétés cristallines du dioxyde paraissent correspondre à la même formule ReO_2, à la précision des analyses près.
Le dioxyde de structure monoclinique du type MoO_2, qui apparaît, mélangé à des oxydes amorphes, au cours de la thermolyse incomplète du perrhénate d'ammonium, peut être obtenu à l'état pur par traitement thermique de l'oxyde hydraté.
La variété orthorhombique peut elle-même être préparée pure par dismutation de l'oxyde ReO_3, tandis qu'elle est le principal constituant de l'oxyde ReO_2 formé par thermolyse du perrhénate d'ammonium.

Jusqu'à présent une seule forme cristalline du dioxyde de rhénium ReO_2 avait été isolée, la forme orthorhombique dont Magneli [1] a déterminé les paramètres à partir du diagramme de diffraction X du produit de la réduction du trioxyde par le rhénium : $a = 4,81$, $b = 5,64$, $c = 4,60$ Å. Nous l'avons aussi obtenue à l'état pur, comme Deschanvres [2], par dismutation de l'oxyde ReO_3 [4] (diagramme 1 de la figure); les paramètres trouvés sont ceux indiqués par Magneli et la formule est bien ReO_2.

C'est aussi cette structure orthorhombique que présentent nos échantillons d'oxyde $ReO_{2,00}$ préparés par thermolyse du perrhénate d'ammonium pendant 5 h à 650-675° [4]. Mais, dans ce cas, nous avons remarqué sur les diagrammes de diffration, la présence de plusieurs raies étrangères (diagramme 2).

Freundlich et Deschanvres ont signalé l'existence d'une deuxième variété cristalline qu'ils n'ont pas identifiée, mais ils l'ont attribuée à $ReO_{2,1}$, l'ayant trouvée dans le produit de la thermolyse ménagée du perrhénate d'ammonium correspondant à cette composition [[2], [3]]. Il est aussi question de cette variété dans les travaux de Brenet et coll. [[5] à [9]] qui, à la suite des recherches de Magneli, la nomment monoclinique et lui font correspondre la formule ReO_2.

C'est en effet Magneli [1] qui a reconnu aux oxydes du type MoO_2 la structure monoclinique, alors que ces oxydes étaient auparavant considérés comme quadratiques. Il a pu, dans le cas de MoO_2 lui-même, procéder à une analyse radiocristallographique rigoureuse, grâce à l'examen d'un monocristal. Quant à l'oxyde de rhénium du même type, Zachariasen en a déterminé les paramètres : $a = 5,562$, $b = 4,838$, $c = 5,561$ Å, $\beta = 120°, 87$ à partir du diagramme de diffraction d'un produit obtenu par thermolyse du perrhénate d'ammonium à 500° sous vide [1].

Les analyses chimiques et l'étude des diagrammes de diffraction X de nos produits ont montré qu'il existe bien une deuxième forme cristalline de l'oxyde ReO_2 que nous avons pu préparer pure et dont les paramètres

cristallins sont très voisins de ceux de l'oxyde MoO_2 considéré aujourd'hui comme monoclinique.

Nous avons fait apparaître la structure monoclinique en particulier par traitement thermique de l'oxyde hydraté $ReO_{2,00}$ aq. (diagramme 4) et par thermolyse ménagée du perrhénate d'ammonium (diagramme 3). C'est elle qui subsiste faiblement dans les échantillons d'oxyde orthorhombique lorsque cette thermolyse est conduite de manière à atteindre la composition stoechiométrique (diagramme 2).

Elle apparaît aussi, avec d'autres structures, dans le solide noir obtenu par réduction des ions ReO_4^- par les ions NH_4^+ dans l'eutectique fondu chlorure de lithium, chlorure de potassium.

Voici les distances réticulaires correspondant aux anneaux de diffraction observés :

d (Å).	Intensité.	h k l.	d (Å).	Intensité.	h k l.
3,40	TF	1 1 0	1,69	Tf	0 2 2
2,79	tf	2 0 1	1,52	f	1 3 1
2,40	TF	0 2 0	1,44	tf	2 2 $\bar{1}$
2,17	tf	2 1 0	1,385	mf	2 0 $\bar{2}$
2,14	f	0 1 2	1,292	f	3 1 $\bar{1}$
1,85	tf	2 2 1	1,198	M	0 4 0

On constate que ces distances coïncident presque avec celles données par Magneli pour l'oxyde MoO_2; cependant, dans notre cas où les diagrammes sont des diagrammes de poudre, les raies très proches ne sont pas séparées. Au moyen des distances précédentes, nous avons calculé les valeurs des paramètres : $a = 5,58 \pm 0,02$, $b = 4,81 \pm 0,02$, $c = 5,58 \pm 0,02$ Å, $\beta = 120°,9 \pm 0,1$; ces valeurs sont en accord avec celles données par Zachariasen ([1]).

A partir de la valeur de la densité mesurée pour un de nos échantillons d'oxyde monoclinique, nous avons calculé un nombre de molécules par maille voisin de 4, nombre attendu pour une structure du type MoO_2.

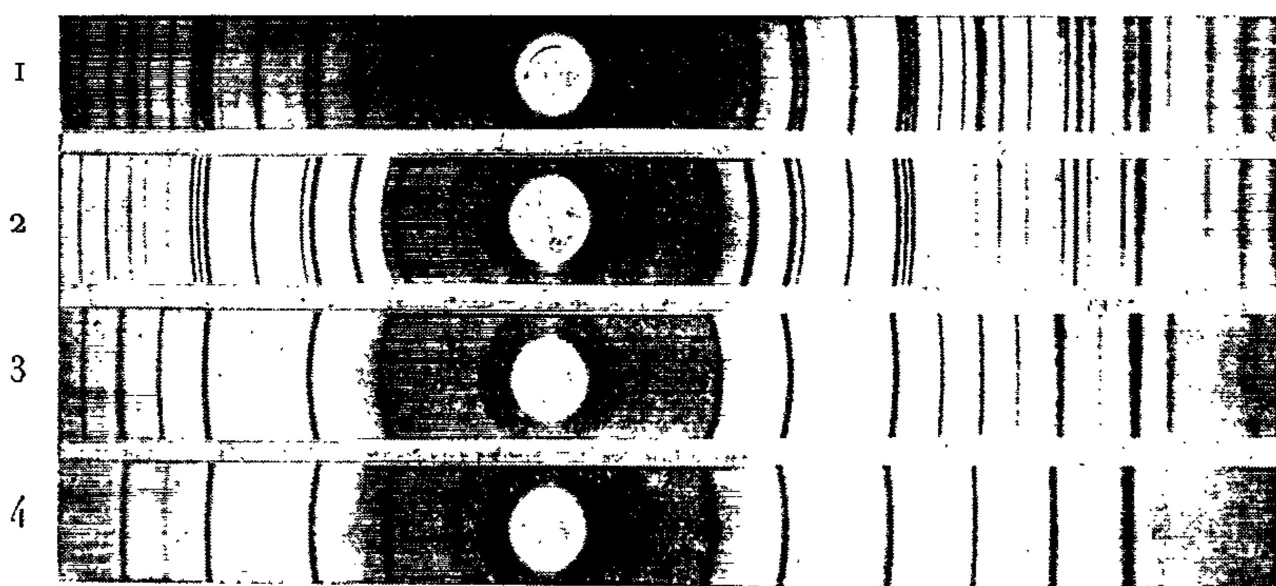
Au point de vue chimique, nous avons étudié les facteurs favorables à la formation du composé monoclinique en vue de l'obtenir à l'état pur et d'en déterminer la formule.

Les oxydes hydratés préparés, soit par hydrolyse des ions $ReCl_6^{2-}$, soit par électrolyse ([4]) sont amorphes.

Nous avons laissé vieillir un échantillon à 60°, en tube scellé, pendant un an, dans le milieu chlorhydrique où il avait été précipité. Son diagramme de diffraction a montré alors un début de cristallisation. Par chauffage sous azote sec ou humidifié exempt d'oxygène, les oxydes cristallisent beaucoup plus rapidement avec la structure monoclinique en perdant de l'eau et de l'acide chlorhydrique. La prolongation du chauffage et l'élévation de température favorisent cette cristallisation. Cependant le facteur le plus important est la quantité d'eau initialement présente dans l'échan-

tillon et, par suite, celle demeurant après le chauffage : les oxydes sont d'autant mieux cristallisés qu'ils contiennent moins d'eau; ainsi l'échantillon n° 4, bien cristallisé (*figure*), ne contient plus d'eau.

Les analyses montrent que le degré d'oxydation du rhénium dans ces oxydes monocliniques est 4, en l'absence d'oxydation et de dismutation accidentelles. Après un traitement de 8 h à 400°, sous azote humidifié, l'oxyde monoclinique anhydre $ReO_{2,00}$ est senl présent, mais il peut contenir encore jusqu'à 1 % d'acide chlorhydrique retenu par adsorption ([4]). En l'absence d'eau dans l'atmosphère sous laquelle a lieu le chauffage, l'oxyde monoclinique se dismute partiellement, dans les mêmes conditions; le rhénium formé est visible sur les diagrammes de diffraction et les analyses indiquent alors un degré d'oxydation globale inférieur à 4.



La forme monoclinique se dismute donc plus rapidement que la forme orthorhombique; à 400°, c'est sa décomposition que nous avons pu observer et non sa transformation en oxyde orthorhombique. Mais nous avons constaté un ralentissement très net de la dismutation lorsque les produits contiennent un excès d'oxygène. L'oxyde monoclinique bien cristallisé, beaucoup moins actif que les oxydes amorphes de départ, peut être conservé en flacon bouché.

Les résultats de ces traitements thermiques permettent de conclure que la structure monoclinique correspond à l'oxyde $ReO_{2,00}$ anhydre à la précision des analyses près ([4]) et de donner une méthode de préparation de cet oxyde sous cette forme cristalline.

Examinons maintenant les produits de la thermolyse du perrhénate d'ammonium ([4]). Lorsque celle-ci est complète, c'est-à-dire lorsque $ReO_{2,00}$ est formé, après 5 h à 650-675°, le diagramme de diffraction (n° 2 de la figure) montre que la forme orthorhombique est le principal constituant. Mais la proportion de forme monoclinique, faible dans ce cas, augmente si les traitements sont plus ménagés. Nous avons même obtenu des diagrammes où cette dernière apparaît seule et bien cristallisée. Il en est ainsi pour les produits de thermolyse très incomplète où le degré d'oxydation du rhénium n'est encore que 4,8 à 4,5 — par exemple 4,8 pour

l'échantillon correspondant au diagramme 3, échantillon obtenu après un traitement de 6 h à 400° sous azote humidifié. Lorsque le traitement à 400° est prolongé de 6 à 10 h, la forme orthorhombique commence à apparaître, surtout en l'absence d'humidité — probablement plutôt par décomposition d'un oxyde intermédiaire amorphe tel que ReO_3 non structuré que par transformation directe de la forme monoclinique.

Les produits de la thermolyse ménagée du perrhénate d'ammonium sont des mélanges d'oxydes dont le dioxyde monoclinique est l'un des constituants, parfois le seul qui soit cristallisé, et le degré d'oxydation du rhénium y est variable; il n'est donc pas possible, d'après la seule étude de cette thermolyse, de conclure au sujet de la formule correspondant à la structure monoclinique.

La présence de la vapeur d'eau dans l'azote utilisé pour les traitements thermiques nous a paru favoriser une meilleure cristallisation de la forme monoclinique. Mais, d'après les analyses chimiques, bien que l'élimination de l'eau adsorbée par l'oxyde amorphe soit difficile, la structure monoclinique du type MoO_2 ne correspond pas à un hydrate et, au cours de ce travail, nous n'avons pas pu confirmer l'existence d'un hydrate défini tel que $ReO_2, 2H_2O$. Nos expériences montrent que le produit d'hydrolyse du rhénium (IV), souvent identifié à $ReO_2, 2H_2O$ (5), est amorphe et se déshydrate dès 60° en milieu aqueux en donnant la forme monoclinique anhydre.

Quant à la structure dite quadratique de type scheelite que Brenet et ses collaborateurs (5) ont, en 1961, attribuée au composé $ReO_2, 2H_2O$, elle nous paraît correspondre à un oxyde où le degré d'oxydation du rhénium est supérieur à 4, probablement à l'oxyde de rhénium (V) jusqu'alors inconnu. Nous avons occasionnellement, par des moyens divers, fait apparaître plusieurs fois cette structure, très voisine de celle du perrhénate d'ammonium; d'après nos essais, il est probable que le dioxyde hydraté amorphe que les auteurs cités ont fait cristalliser avec la structure quadratique était en fait partiellement oxydé.

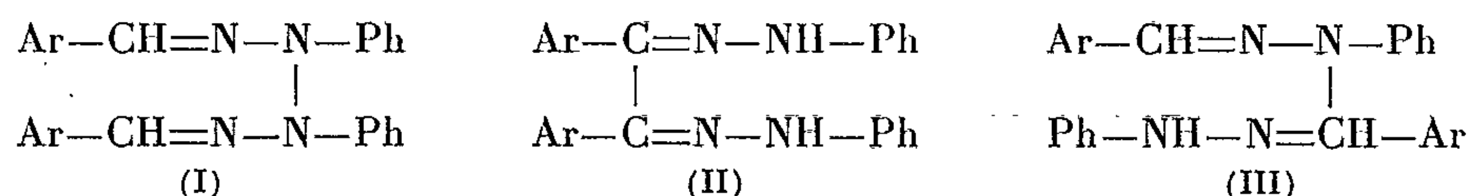
(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) A. Magneli et G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1378 et 11, 1957, p. 28.
(2) A. Deschanvres, *Thèse*, Paris (*Ann. Chim.*, 1959, p. 1217).
(3) W. Freundlich et A. Deschanvres, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1809.
(4) S. Tribalat et M. L. Jungfleisch, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1965.
(5) G. Coeffier, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 103.
(6) P. Gibart, K. Traore et J. Brenet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1296.
(7) P. Gibart et G. Perrault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 161.
(8) P. Gibart, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 296.
(9) P. Gibart et M. Gross, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4253.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la structure des « tétrazones » d'après leur spectre d'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Aux « tétrazanes » considérées jusqu'ici comme diphényl-2.3 diarylidène-1.4 tétrazones (I) correspond, très probablement, d'après leur comportement spectrochimique, la structure des phényl-1 diaryl-3.4 phénylazo-4 N. N'-diméthylène-hydrazines (A).

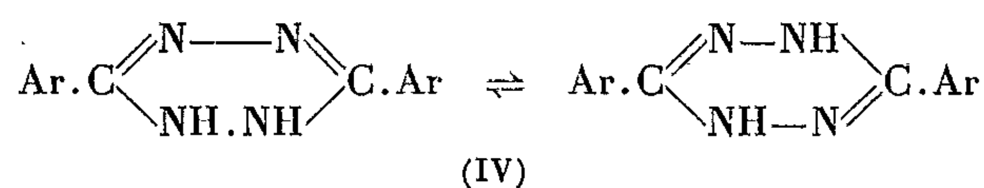
En vue d'élucider le désaccord entre la formule admise (I) des tétrazones et leur absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible [1] j'ai étudié le comportement spectrochimique de quelques produits d'oxydation des arylidène-phénylhydrazines à savoir de tétrazones (I), osazones (II) et hydrazidines (III).



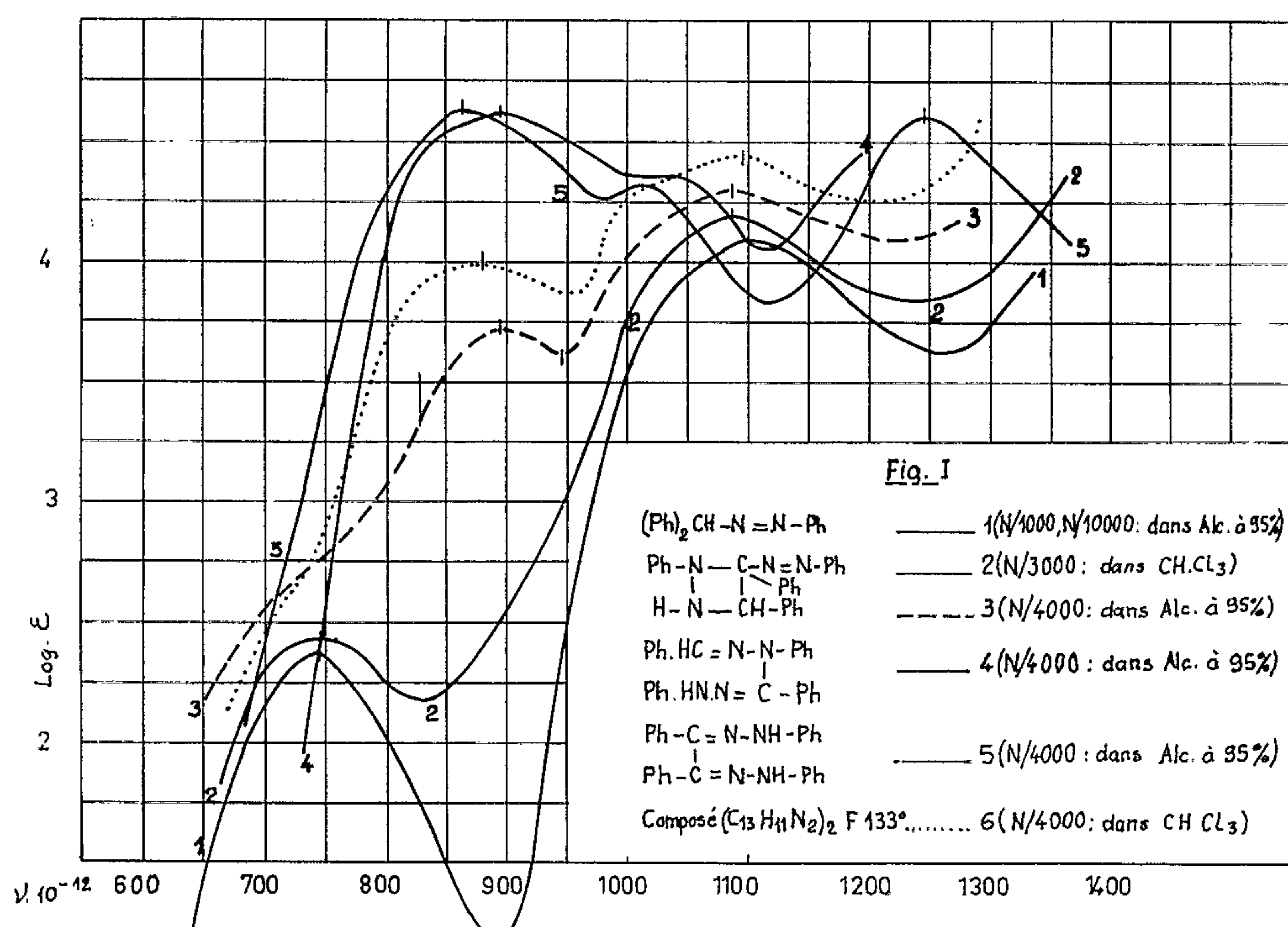
La présente Note contient des résultats concernant l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des solutions chloroformiques [2] des *tétrazones* (I) où Ar = phényl (F 191°) [3], *p*-isopropylphényl (F 158°, 180°), *p*-méthoxyphényl (F 168°, 182°) et *m*-nitrophényl (F 170°, 182°), des *osazones* (II) où Ar = phényl (F 223°, 235°), *p*-isopropylphényl (F 266°), *p*-méthoxyphényl (F_{Inst} 197°) et *m*-nitrophényl (F_{Inst} 275°), de l'*hydrazidine* III avec Ar = phényl (F 208°; aig. dans $CHCl_3 + C_6H_6$) et d'un composé $(C_{13}H_{11}N_2)_2$ F 133° (il se solidifie après la fusion et refond vers 196°; aig. fines jaunes dans l'éther anhydre) [4].

Les tétrazones (I) ont été obtenues, à côté des osazones (II) et des hydrazidines (III), par oxydation des phénylhydrazones correspondantes au moyen des divers agents (OHg jaune en milieu éthéré ou chloroformique anhydres, nitrite d'isoamyle en milieu éthéré anhydre, etc.), les rendements en composés (I), (II) et (III) dépendants des conditions expérimentales.

L'examen des spectres d'absorption des tétrazones (*fig.* 1 et 2) montre que ces spectres sont, à l'intensité près, *très voisins* de ceux des azoïques mixtes [5] Ph.N:N.CH(Ph)$_2$ et *voisins* de ceux des diaryldihydrotétrazines [6]

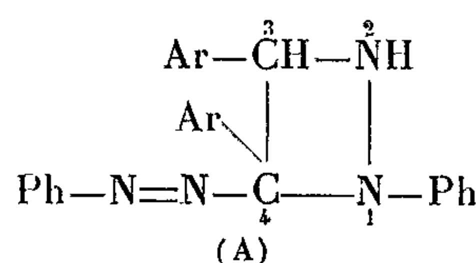


mais ils sont *très différents* des spectres des osazones (II) et des phénylhydrazones des composés carbonylés aromatiques en général [hydrazidines (III), etc.]. L'allure d'absorption des composés des types (II) et (III) est celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde. Le spectre du composé F 133°, semblable à celui de la diphényldihydrotétrazine ([7]), présente deux bandes A et B voisines, à l'intensité près, respectivement



de la bande A des phénylhydrazones et de la bande B des tétrazones. Ce composé est, probablement, un produit apparenté aux tétrazones.

Le comportement spectral des tétrazones indiqué ci-dessus est incompatible avec leur forme (I) admise jusqu'ici, mais il paraît être en accord avec la formule C-phénylazo N. N'-diméthylène-hydrazinique (A) des phényl-1 diaryl-3.4 phénylazo-4 N. N'-diméthylène-hydrazines ([8])



Avec cette formule des tétrazones s'accorde, également, en tenant compte du principe de variation minimale de structure au cours des réactions envisagées, leur comportement chimique. Ainsi par exemple la tétrazone dérivant du benzaldéhyde s'isomérise facilement : 1° en l'osazone correspondante (rupture de la liaison 1,4) par chauffage de ses solutions alcoolique

(à différents pH) ou chloroformique (en présence d'OHg jaune), par chromatographie de sa solution chloroformique sur alumine (mais non sur silice), etc. et 2° en l'hydrazidine correspondante (rupture de la liaison 3,4) avec transformation inverse de celle-ci en la tétrazone initiale [9]. On constate, en général, des modifications chimiques analogues pour les autres tétrazones étudiées.

L'ensemble des transformations chimiques précédentes des arylhydrazones peut être représenté par le schéma suivant :

$$\text{Ar.CH : N.NH.Ph} \xrightarrow{\text{O}} [\text{Ar.HC : N.}\underset{*}{\text{N}}\text{.Ph} \leftrightarrow \text{Ar.}\underset{*}{\text{C}}\text{ : N.NH.Ph}]$$

$$(\beta) \begin{cases} \nearrow \text{(I) ?} \\ \nearrow \text{(II)} \\ \searrow \text{(III)} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c}\text{Ar.CH : N.N.Ph} \\ \text{Ph.N : N.CH.Ar}\end{array}\right]_{(\gamma)} (^{10}) \rightleftharpoons \text{(A)} \rightarrow \text{(II)} (^{11}) \\ \searrow \text{(A)} \end{cases} \qquad (\beta)$$

En résumé les « tétrazones » possèdent, très probablement, d'après leur comportement spectrochimique la structure (A) des phényl-1 diaryl-3.4 phénylazo-4 N. N'-diméthylène-hydrazines, leur structure (I) admise jusqu'ici étant en désaccord avec leur absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible, du moins dans les conditions expérimentales utilisées pour leur mesure.

Je poursuis ces recherches sur le domaine de validité de la formule (A) et sur la structure des produits d'oxydation des arylhydrazones.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1045.

(2) Les spectres des solutions chloroformiques des tétrazones sont très voisins de ceux de leurs solutions dioxanniques, mais ils diffèrent plus ou moins de leurs spectres dans d'autres solvants (alcool à 95 %, etc.) par suite, entre autres, de l'instabilité plus ou moins grande des tétrazones dans les conditions expérimentales de leur mesure. Par contre, les spectres des osazones (composés stables) sont à peu près indépendants du solvant utilisé (chloroforme, dioxanne, alcool à 95 %).

(3) Le premier nombre entre parenthèses après le F indique le F lent et le second, s'il existe, le F instantané sur le bloc Maquenne, sauf mention explicite du contraire. Les tétrazones cristallisées dans le benzène anhydre ou dans un mélange de chloroforme anhydre et de benzène (ou d'éther ou d'alcool anhydres) ont la forme d'aiguilles fines jaunes et présentent la réaction de Bülow. Les osazones, bien plus stables que les tétrazones et les hydrazidines ont été, en général, cristallisées dans le chloroforme. L'analyse élémentaire (C, H, O, N) de tous les composés étudiés est en accord avec leur formule élémentaire.

(4) Ce composé a été obtenu parmi les produits d'oxydation avec du nitrite d'isoamyle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde dans l'éther anhydre.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 438.

(6) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1049; 258, 1964, p. 1262.

(7) Les tétrazones et les diaryldihydrotétrazines correspondant au même aldéhyde présentent la même allure d'absorption dans les mêmes solvants (chloroforme, alcool à 95 %, etc).

(8) La structure hydroformazylique (A) des tétrazones n'est pas incompatible avec leur réaction de Bülow.

(9) MINUNNI, *Gazz. Chim. Ital.*, 27, II, 1897, p. 257.

(10) Le composé hypothétique (γ) envisagé précédemment (1), bien qu'il possède le groupement phénylazoalcoyle doit avoir, comme les composés des types (II) et (III), un spectre du type benzylidène-phénylhydrazinique; par suite, il ne doit pas être retenu comme représentant la structure des tétrazones. Les composés (γ) et (III) peuvent donner par oxydation des dérivés diphénylés des diaryldihydrotétrazines (IV).

(11) La transformation des tétrazones en hydrazidines et osazones peut être étudiée par spectrophotométrie ultraviolette et visible. Ainsi, par exemple, la courbe d'absorption de la « tétrazone » du benzaldéhyde dans l'alcool à 95 % (*fig.* 1, courbe 3) indique la transformation partielle de cette tétrazone en un mélange d'hydrazidine et d'osazone isomères.

(Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

PALÉOBIOLOGIE ET PROTISTOLOGIE. — *Sur le sens du développement, centrifuge ou centripète, des éléments de la coque des Radiolaires Sphærellaires.* Note (*) de M. **Georges Deflandre**, transmise par M. Jean Piveteau.

L'affirmation par Schwarz de la conservation de la capsule centrale chez certains Sphærellaires fossiles est inexacte : simples phénomènes d'agatisation selon W. Stürmer. Les conclusions tirées des structures liées à cette prétendue conservation sont donc à rejeter (croissance centripète). La classique croissance centrifuge se vérifie chez des espèces fossiles et vivantes. Les formations d'apparence centripète de certains types fossiles peuvent s'expliquer par une dysharmonie de croissance entre système trabéculaire initial et éléments corticaux. Importance des rapports entre ceux-ci motivant le nouveau genre *Stuermeria.*

Je suis responsable de la diffusion du travail de Schwarz [1] qui affirma la conservation de la capsule centrale de divers Sphærellaires carbonifères, les structures ainsi interprétées entraînant *ipso facto* l'existence d'une croissance centripète de leur squelette. En 1953 [2], cette conservation ne m'avait pas semblé invraisemblable, compte tenu des idées alors classiques sur la capsule centrale, et Pokorny [3] avait souscrit à cette opinion, citant même des fragments du texte de Schwarz.

Par la suite, nous avons ici-même, avec Mme M. Deflandre-Rigaud [4] admis encore « qu'il peut exister, concurremment, chez les Sphærellaires, un développement centrifuge et un développement centripète du squelette ». Mais notre Note apportait surtout une contribution à la connaissance *de la croissance centrifuge* d'une espèce viséenne, impliquant des conséquences importantes pour la systématique.

En 1962, W. Stürmer [5] utilisant une méthode simple et élégante [6], a démontré que toutes les structures décrites par Schwarz avaient pour origine des phénomènes d'agatisation dont il a donné des microphotographies ne laissant subsister aucun doute sur ses interprétations. Ses recherches ont porté principalement sur des galets de schistes siliceux gothlandiens du bassin du Main, mais il les a étendues, à titre de contrôle, à des échantillons carbonifères provenant du matériel de Schwarz.

Les figures 1 à 4 (originaux communiqués par W. Stürmer) montrent les structures secondairement engendrées à l'intérieur du squelette de plusieurs Sphærellaires non déterminables. L'une d'elles (*fig.* 3) est particulièrement démonstrative : le squelette, en partie bien conservé (*à gauche*), est en partie agatisé (*à droite*) et l'on a bien l'impression — fallacieuse — de l'existence d'une membrane épousant la face interne des coques corticales.

A. Hollande et M. Enjumet [7] ont vu de nombreuses capsules centrales de Sphærellaires actuels. La membrane « est toujours *d'une extrême ténuité*... cependant ferme et élastique... elle semble de nature protéique et...

se rapproche peut-être de la chitine (pseudo-chitine) des auteurs » (*loc. cit.*, p. 19-20). Aussi se sont-ils étonnés de l'épaisseur attribuée par Schwarz aux membranes capsulaires de « Radiolaires fossiles tels que *Staurosphæra*, *Staurolonche*, *Carposphæra*, *Hexalonche* » (*loc. cit.*, p. 64) ([8]). Ceci les a logiquement conduits à émettre un doute, d'ailleurs prudent, sur les vues de Schwarz. La démonstration de Stürmer lève maintenant toute hésitation et *les arguments de Schwarz en faveur d'une croissance centripète sont totalement éliminés.*

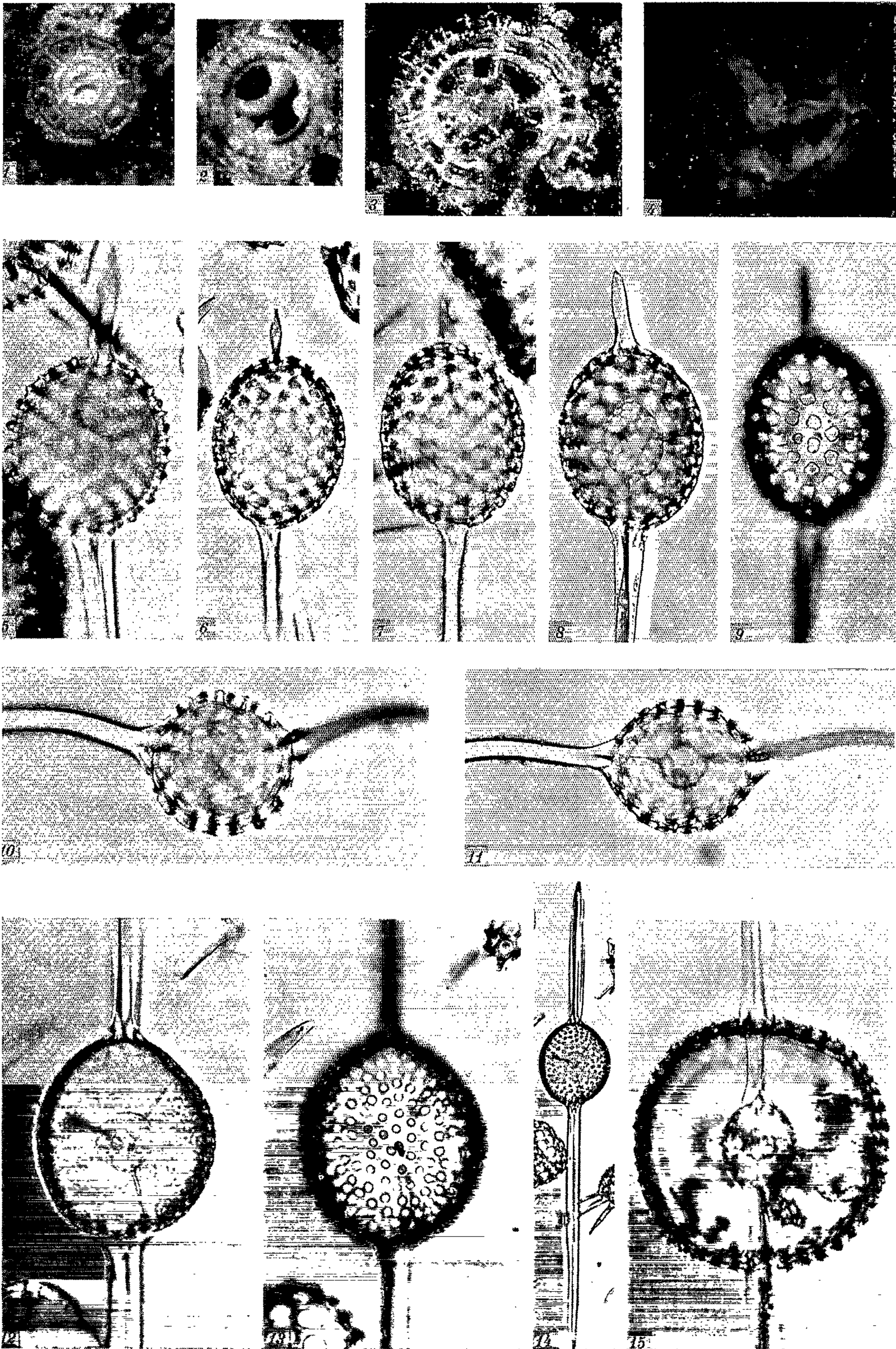
Que penser alors de ceux que j'ai tirés moi-même de la sériation de coques de Radiolaires du Tertiaire, où des intermédiaires existent entre une coque corticale vide (*fig.* 6) et une autre, morphologiquement semblable, contenant une coque médullaire complète (microsphère) reliée à la coque corticale par des trabécules (*fig.* 8). Admettre là une genèse de la coque médullaire par croissance centripète m'avait paru naturel, d'autant plus que cela s'accordait avec les démonstrations de Schwarz.

Hollande et Enjumet, malgré certaines apparences de croissance centripète chez des *Arachnosphærinæ*, ont conclu qu'il n'y a « ...aucun fait d'observation permettant d'affirmer la possibilité d'une croissance centripète chez les Radiolaires vivants ». Ces auteurs n'ont pas proposé d'interprétation quant à la genèse des formes intermédiaires fossiles que j'avais mentionnées, dont ils n'ont d'ailleurs pas mis en doute l'existence.

Ayant repris l'étude minutieuse de ces formes, dans des conditions optiques nettement supérieures à celles de 1952, j'ai d'abord pu vérifier l'exactitude des documents que j'avais publiés, ce qui ne résolvait point la question. Puis, guidé par la découverte d'un individu de *Stylosphæra hispida* Ehr. (*fig.* 5) dont la microsphère, détachée, gisait en quelque sorte contre la paroi interne de la coque corticale, j'ai reconnu chez *Stylosphæra lævis* Ehr. la présence de vestiges de trabécules corrodées, passés inaperçus chez plusieurs spécimens de cette espèce (*fig.* 7). Ainsi ai-je été conduit à penser que les traitements aux acides forts, classiquement appliqués aux Radiolaires fossiles pouvaient avoir altéré certaines structures originelles fragiles, peut-être déjà mal conservées. L'absence totale de structures internes chez certains individus pourrait trouver là une explication.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 4. — Phénomènes d'agatisation chez des Radiolaires Sphærellaires des schistes siliceux paléozoïques rhénans. 1 et 2, Carbonifère inférieur du bassin Lahn-Dill (A. Schwarz coll.); 3 et 4, Gothlandien du bassin du Main. Microphot. orig. W. Stürmer (en lumière réfléchie). — Fig. 5 à 15, Radiolaires (*Stylosphæridæ*) du Tertiaire de La Barbade. 5, *Stylosphæra hispida* Ehr., microsphère accolée à la paroi supérieure; 6 à 9, *Stylosphæra lævis* Ehr. (6, coque vide; 7, avec vestiges de trabécules; 8, avec microsphère en place; 9, même spécimen, surface de la coque); 10-11, *Stylosphæra flexuosa* Ehr., sans et avec microsphère; 12 à 14, *Stuermeria hollandei* n. g. n. sp.; 15, *Amphisphæra heteropyxis* Defl. (*fig.* 1 à 3 : G × 84; *fig.* 4 : G × 120; *fig.* 5 à 13 et 15 : G × 300; *fig.* 14 : G × 120).


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15

Au surplus, une hypothèse fort plausible aiderait à comprendre le déroulement — qui semble aberrant — du développement du squelette de *Stylosphæra lævis* Ehr. et surtout de *Stylosphæra flexuosa* Ehr. (*fig.* 10 et 11) dont j'avais tiré argument. Il suffit d'invoquer une dysharmonie de croissance plus ou moins marquée entre le système trabéculaire initial (y compris la microsphère) et la coque corticale (et ses annexes), la silicification étant *retardée* dans les zones internes et au contraire *accélérée* dans les zones corticales. La vérification de cette hypothèse sur le vivant semble présentement difficile.

Les rapports des trabécules internes avec les cornes (trop souvent improprement qualifiées de spicules) ont certainement une grosse importance ontogénétique et phylogénétique. Ces cornes peuvent, *ou non*, *prolonger* des trabécules internes. Le premier cas est très fréquent, que les trabécules proviennent d'une région centrale (*Centrolonche* Pop., *Pylentonema* Defl.) ou soient issues de la microsphère ou d'une autre coque interne (*Stylosphæra* Ehr., *Amphisphæra* Ehr., etc.). Un bon exemple du second cas est offert par *Stuermeria hollandei* nov. gen. nov. sp. ([9]) dont les deux cornes axiales (*fig.* 12 à 14) partent directement de la coque corticale et sont sans rapport avec les trabécules unissant celle-ci et la coque médiane. Il y a là un caractère qui différencie fondamentalement les deux genres *Stuermeria* Defl. et *Amphisphæra* Haeck. (*fig.* 15) que la systématique haeckelienne aurait réunis alors qu'elle sépare, par exemple, *Amphisphæra* Haeck. et *Amphistylus* Haeck. en se fondant sur un caractère (inégalité des cornes) très secondaire et sans valeur.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) *Abh. senckenberg. naturforsch. Ges.*, 43, 1931, p. 1-17.

([2]) *Radiolaires fossiles* in P. P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 1, n° 2, 1953, p. 392-394, *fig.* 297.

([3]) *Grundzüge der zoologischen Mikropalaeontologie*, 1, Berlin, 1958, p. 58-60, *fig.* 11.

([4]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 968.

([5]) *Senckenbergiana leth.*, 43, 1962, p. 335-347, 3 planches.

([6]) *Senckenbergiana*, 32, 1952, p. 351-355, 4 planches.

([7]) *Arch. Mus. nat. Hist. nat.*, 7, 1960, p. 1-134, 64 planches.

([8]) Les auteurs ne semblent pas avoir lu attentivement le texte de Schwarz dans lequel aucun genre n'est cité. Les attributions génériques de ses figures ont été données dans mon chapitre de 1953, comme le note d'ailleurs Pokorny.

([9]) *Stuermeria* n. g. Coque corticale globuleuse portant deux cornes polaires opposées. Coques médullaires dont les trabécules n'ont de rapport ni entre elles ni avec les cornes. Générotype : *S. hollandei* n. sp. Caractères du genre. Coque corticale largement ellipsoïdale, à perforations rondes espacées, irrégulièrement. Deux longues cornes inégales. Microsphère et coque médiane polyédriques arrondies. Tertiaire. Joë River; La Barbade. Holotype BJ 76.

(*Laboratoire de Micropaléontologie*
de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Un nouveau type de vernalisation exigeant le froid ou le chaud, présenté par une plante vivace,* Scrofularia alata *Gilib.* Note (*) de M. **Pierre Chouard** et Mlle **Christiane Larrieu**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Scrofularia alata Gilib., plante vivace demeurant en rosette et végétative à température tiède (17°C), exige pour fleurir un séjour préalable à température froide (3°C), mais, contrairement aux plantes typiquement « vernalisables », elle peut aussi s'allonger et être mise à fleur après un séjour à température chaude (32-27°C). Cette dernière modalité de mise à fleur est plus efficace que la préparation par le froid vernalisant.

De nombreux travaux [(1), (3), (4), (5)] ont montré la complexité des mécanismes de floraison des plantes annuelles, bisannuelles et vivaces. Une des modalités de mise à fleur caractéristique des plantes bisannuelles et d'un certain nombre de plantes vivaces, est la « vernalisation ». On sait que la « vernalisation » est le processus conduisant à l'acquisition de l'aptitude à la mise à fleur par un traitement à température froide (environ + 3 à + 5°C) pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois. Diverses recherches récentes ont mis en évidence l'existence chez certaines plantes d'autres possibilités de traitements aboutissant au même résultat (par exemple le « phénomène de Wellensiek » ou remplacement du froid par les jours courts en vue de conduire à l'aptitude à fleurir) [(2), (6)]. *Scrofularia alata* Gilib. nous donne l'exemple d'un nouveau processus vicariant, l'effet des températures chaudes.

Cette espèce du centre de l'Europe, rare en France, est herbacée, vivace par ses rejets de base. Nous l'étudions depuis quelques années à partir de plantes de semis provenant de graines récoltées à Gif-sur-Yvette, dans nos cultures de souches prélevées à la Roche-Vanneau (Côte-d'Or). Notons tout de suite que, lorsqu'elle est devenue capable de fleurir, cette plante est presque indifférente au photopériodisme (elle est « de jour long faiblement préférente »).

Techniques. — Les plantes soumises aux températures chaudes ont été cultivées en pots, sur vermiculite et laine de verre, arrosées de solution nutritive, soit dans des serres conditionnées (27°C le jour et 17°C la nuit, ou 30°C le jour, 24°C la nuit), vitrées, en éclairage naturel, soit au « Phytotron » proprement dit, dans des salles conditionnées dites « sombres » (17°C constant, ou 27°C constant, ou 32°C le jour et 27°C la nuit), éclairées artificiellement 16 h sur 24 par des lampes fluorescentes et des lampes incandescentes donnant, au niveau des plantes, entre 10 000 et 14 000 lx suivant le vieillissement des lampes.

Les plantes devant être soumises aux températures basses sont cultivées en pots, sur terre et terreau, d'abord dans les « Grandes Serres » de Gif-sur-Yvette, où le conditionnement thermique est imparfait, mais les

expériences ayant été réalisées l'hiver, la température est restée comprise entre 16 et 22°C sans s'élever à 27°C. Les plantes sont éclairées 24 h sur 24, l'éclairement solaire du jour étant prolongé la nuit par un éclairage artificiel donné par des tubes fluorescents. Les recherches ici rapportées sur le froid sont antérieures à la récente mise en fonctionnement des chambres froides du Phytotron. Aussi, les plantes ont-elles été mises au froid dans des cabinets vitrés, situés au Nord de l'acrotère, exposés ainsi à l'éclairage naturel, au Nord (évitant le plein soleil et permettant un équipement frigorifique simplifié). Dans ces cabinets, les températures respectives sont 0, 3, 7°C (± 1°C).

RÉSULTATS. — 1° *Scrofularia alata* exige la vernalisation par le froid avant de pouvoir fleurir.

Des expériences préliminaires ont montré que 0,3 et 7°C sont des températures vernalisantes, mais que 3°C est la température la plus efficace, c'est-à-dire celle qui permet la floraison ultérieure après le plus court séjour au froid. Les plantes de tous âges, maintenues constamment en condition de température tiède (16 à 22°C, aux Grandes Serres), demeurent en rosettes, mais fleurissent après traitement par le froid. Ce comportement est caractéristique des plantes vivaces exigeant la vernalisation ordinaire par le froid.

Les jeunes plantes, issues de semis, au tiède, à l'âge de deux paires de feuilles au dessus des cotylédons, doivent demeurer au minimum 54 (± 2) jours à 3°C pour être vernalisées. Remises aux Grandes Serres à 16-22°C, après un tel traitement, elles commencent à s'allonger trois semaines plus tard et fleurissent 4 mois à 4 mois et demi après la sortie du froid, présentant alors un état adulte. Cette durée minimale vernalisante n'entraîne la floraison que d'environ la moitié du lot traité, les autres plantes restant en rosettes ou s'allongeant de quelques dizaines de centimètres, puis formant des rosettes perchées sans parvenir à la floraison.

Les plantes adultes (6 à 7 paires de feuilles), alors en rosettes, n'exigent que 44 (± 2) jours de froid à 3°C pour pouvoir fleurir ensuite : remises aux Grandes Serres, elles demeurent un mois en rosettes, puis s'allongent et fleurissent 3 mois après la sortie du froid. La floraison des plantes adultes, bien que plus rapide que celle des jeunes plantes, n'a lieu que dans la proportion de 50 à 75 %, quand elles reçoivent la durée minimale de réfrigération vernalisante indiquée ci-dessus; ce pourcentage atteint 100 % quand les plantes reçoivent un plus long temps de réfrigération (77 ou 86 jours). Les bourgeons axillaires de la base s'allongent aussi et fleurissent, sauf quelques-uns qui demeurent en rosettes en attendant une nouvelle phase de réfrigération vernalisante, ce qui assure dans la nature le caractère vivace ou polycarpique. Dix plantes laissées 7 mois et demi à + 3°C, à l'âge adulte, y demeurent en rosettes et aucune floraison n'apparaît; elles doivent revenir en condition tempérée pour

monter à fleur, mais une seule y réussit, les autres ne supportant pas ce transfert et devant être jetées.

2° *Scrofularia alata* est également préparée à fleurir par les températures chaudes.

Avant d'être soumises à la chaleur, soit à l'état jeune (2 ou 4 feuilles), soit à l'état adulte (12 ou 14 feuilles), les plantes sont cultivées dans une salle du Phytotron conditionnée à 17°C. Les témoins qui y demeurent constamment se maintiennent toujours à l'état de rosettes végétatives, quelle que soit la durée de l'éclairement, ce qui confirme que l'exigence de vernalisation demeure dans ces conditions d'élevage et de nutrition.

Par contre, les jeunes plantes, après avoir séjourné 21 jours dans une salle à 32°C le jour et 27°C la nuit, sont déjà sensiblement allongées à la fin de ce traitement; alors remises en condition tempérée (17°C), elles poursuivent leur élongation jusqu'à la floraison qui débute un mois après la fin du traitement. Le pourcentage de plantes ainsi fleuries est toujours égal à 100 %.

Ce même traitement appliqué aux plantes adultes entraîne la floraison de tout le lot 21 jours après le retour des plantes en condition tempérée. Là encore, les plantes sont déjà allongées à la sortie de la salle chaude, alors que les plantes vernalisées sont toujours en rosettes à la sortie du froid et ne commencent leur élongation qu'un mois après le retour en condition tiède.

Alors que les plantes maintenues au froid ne peuvent y fleurir, les plantes mises en condition de température chaude peuvent poursuivre leur développement reproductif jusqu'à y fleurir, en général 2 mois après le début du traitement, que les plantes soient traitées à l'état jeune ou adulte. Il en est de même dans une salle conditionnée à 30°C le jour et 24°C la nuit, au Phytotron.

Il est intéressant de remarquer que le traitement des plantes, qu'elles soient jeunes ou adultes, par une température chaude constante de jour et de nuit, 27°C par exemple, est moins efficace, 40 % des plantes traitées à l'état de jeunes plantes et 33 % des plantes traitées à l'état adulte restant en rosettes malgré le traitement à 27°C constamment.

Quelques expériences identiques aux précédentes ont été faites sur des plantes poussant sur terre et terreau, dans les mêmes serres où l'on cultivait les plantes devant être réfrigérées; les plantes adultes étaient placées dans une cage conditionnée à 30°C en moyenne et nous avons obtenu la floraison des plantes ainsi traitées, mais des difficultés techniques nous ont obligés à réaliser la plupart de nos expériences en milieu artificiel.

En conclusion, alors que dans les types classiques de vernalisation, le traitement par le chaud exerce un effet dévernalisant, ici, ce même traitement conduit à la floraison. Ce traitement par la chaleur est d'ailleurs plus efficace que la réfrigération, car au cours du traitement au chaud, les plantes commencent déjà à s'allonger et continuent leur élon-

gation à leur retour en condition tiède, alors que les plantes réfrigérées ne poussent pas pendant le traitement et ne commencent à s'allonger qu'un mois après leur retour en condition tiède.

Rien ne peut encore être présumé des mécanismes internes agissant dans ces deux traitements, le froid et le chaud, et qui conduisent au même résultat, l'acquisition de l'aptitude à fleurir. On peut rapprocher de quelque manière ce comportement de celui du *Silene Armeria* où la mise, à fleur elle-même, pour être effectuée à température tiède, exige absolument les jours longs, alors qu'elle est accomplie aussi en jours courts, si la température est fraîche ou chaude comme l'a d'abord observé A. Lang et comme l'étudie actuellement S. Wellensiek. Quoi qu'il en soit, la mise à fleur par la température chaude est un fait remarquable qui doit être versé dans le dossier des agents vicariants de la réfrigération vernalisante en vue de la connaissance de ces processus et de la poursuite des recherches pouvant conduire à leur interprétation physiologique.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) P. CHOUARD, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 2, 1956, p. 125-136.
(2) P. CHOUARD, *Ann. Rev. Pl. Phys.*, 11, 1960, p. 191-238.
(3) F. G. GREGORY et O. N. PURVIS, *Nature*, 138, 1936, p. 973.
(4) A. LANG, *Ann. Rev. Pl. Phys.*, 3, 1952, p. 265-306.
(5) G. MELCHERS et A. LANG, *Z. Naturf.*, 2 *b*, 1947, p. 444-449.
(6) S. J. WELLENSIEK, *Vers. Kon Akad. Wetensch.*, 62, 1953, p. 115-118.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Caractères biologiques, morphologiques et cytologiques des* Drosera *en rapport avec la dormance.* Note (*) de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'établissement de la dormance chez les *Drosera* commence par une amylogenèse intense dans les bourgeons de l'anthoclade, avec l'arrêt d'élongation des grandes ébauches foliaires. Chez le *D. intermedia* se forment des bourgeons axillaires dormants, puis, à la fanaison des feuilles, des méristèmes latents de racines adventives. Ces méristèmes sont inhibés les derniers, à l'entrée en repos vrai du bourgeon où ils sont inclus. La dormance est alors caractérisée par l'absence de mitoses. A la sortie de dormance, le réveil mitotique exige de la chaleur, bien que les mitoses aient lieu chez les plantes réveillées exposées au froid. Le réveil des méristèmes radiculaires latents précède celui du bourgeon.

Mes recherches ont porté sur les bourgeons d'hiver de trois espèces de *Drosera*, *D. longifolia*, *D. intermedia* et *D. rotundifolia*, dont j'ai déjà étudié la croissance, surtout chez les deux dernières ([1]).

Étude biologique et morphologique des *Drosera* en hiver. — Chaque pied de *Drosera* comporte généralement, pendant la mauvaise saison, *un bourgeon principal dormant* (*pl.* I, 6, *bp*), formé d'une rosette plus ou moins fermée d'ébauches foliaires recourbées, surmontant des feuilles fanées. Chez le *D. rotundifolia*, allongé dans les Sphaignes (*pl.* I, 2), et parfois chez le *D. longifolia*, les entre-nœuds du bourgeon sont espacés, l'arrêt de croissance intervenant après l'allongement. Ce bourgeon d'hiver provient d'un bourgeon axillaire précoce de la base d'une jeune inflorescence terminale (*pl.* I, 1, *ba*). Il forme l'extrémité végétative de l'*ultime rameau d'une anthoclade sympodiale*, constituée d'une succession de rameaux végétatifs à inflorescences terminales (*pl.* I, 2), comme celle du *Pelargonium zonale* ([3]). Quand la ramification est double à la base de la dernière inflorescence, il y a deux bourgeons principaux sur le même pied (*pl.* I, 3, *bp* et *bp'*). De plus, chez le *D. intermedia*, on trouve assez souvent un (ou plusieurs) *bourgeon axillaire* dormant (*pl.* I, 4, *ba*), généralement plus petit, situé à l'aisselle d'une (ou de plusieurs) feuille fanée du bourgeon principal. Son origine est différente de celle du second bourgeon principal (*bp'*). Il se forme à l'aisselle d'une feuille adulte fonctionnelle. Des bourgeons axillaires dormants (*pl.* I, 5, *ba*) se développent à l'aisselle d'ébauches foliaires seulement dans le cas où l'apex principal est détérioré (levée de la dominance apicale).

Le bourgeon surmonte une tige vivante à laquelle il manque le plus souvent une partie de l'écorce, ou l'écorce tout entière, sauf l'endoderme. Cette tige vient s'unir à celle de l'anthoclade. Chez le *D. rotundifolia*, la tige verte allongée demeure intacte sous le bourgeon. De jeunes racines adventives s'en échappent (*pl.* I, 2, *raj*). Mais d'autres, plus âgées, encore vivantes, proviennent de la base de l'anthoclade; leur méristème apical

est avorté. Chez le *D. longifolia* (*pl.* I, 6), ces vieilles racines existent seules. Elles contiennent des réserves amylacées très abondantes, et sont recouvertes de longs poils absorbants encore vivants. Mais chez le *D. intermedia*, ces racines sont souvent déjà mortes (*pl.* I, 3). Seuls de jeunes méristèmes radiculaires latents existent dans la tige du bourgeon.

ÉTUDE DES DIFFÉRENTS STADES DE LA DORMANCE CHEZ LES *Drosera*. — Les stades de la dormance ont été établis par Joannsen pour le Lilas, en expérimentant avec de l'éther. Leurs caractéristiques résumées par Chouard [2] m'ont permis, sans faire agir d'agents spéciaux avant le forçage, de distinguer chez les bourgeons principaux ou axillaires des *Drosera*, les quatre stades devenus classiques.

1° *Établissement de la dormance ou stade d'avant-repos.* — Le bourgeon en formation présente alors des mitoses. Ce stade s'étend sur deux à trois mois. Son époque varie avec les conditions des saisons et selon que les espèces sont plus ou moins tardives, entre juillet et octobre.

a. Au début de la formation du bourgeon d'hiver, *une amylogenèse intense* gagne d'une manière acropète, dans une première phase, les grandes ébauches foliaires, réduisant fortement les vacuoles. Elle commence dans le parenchyme dorsal et finit dans le parenchyme ventral, plus méristématique (*pl.* II, 1, *pv*). Croissance et différenciation s'y ralentissent beaucoup, mais la prolifération et l'organogenèse continuent dans les méristèmes foliaires et caulinaires.

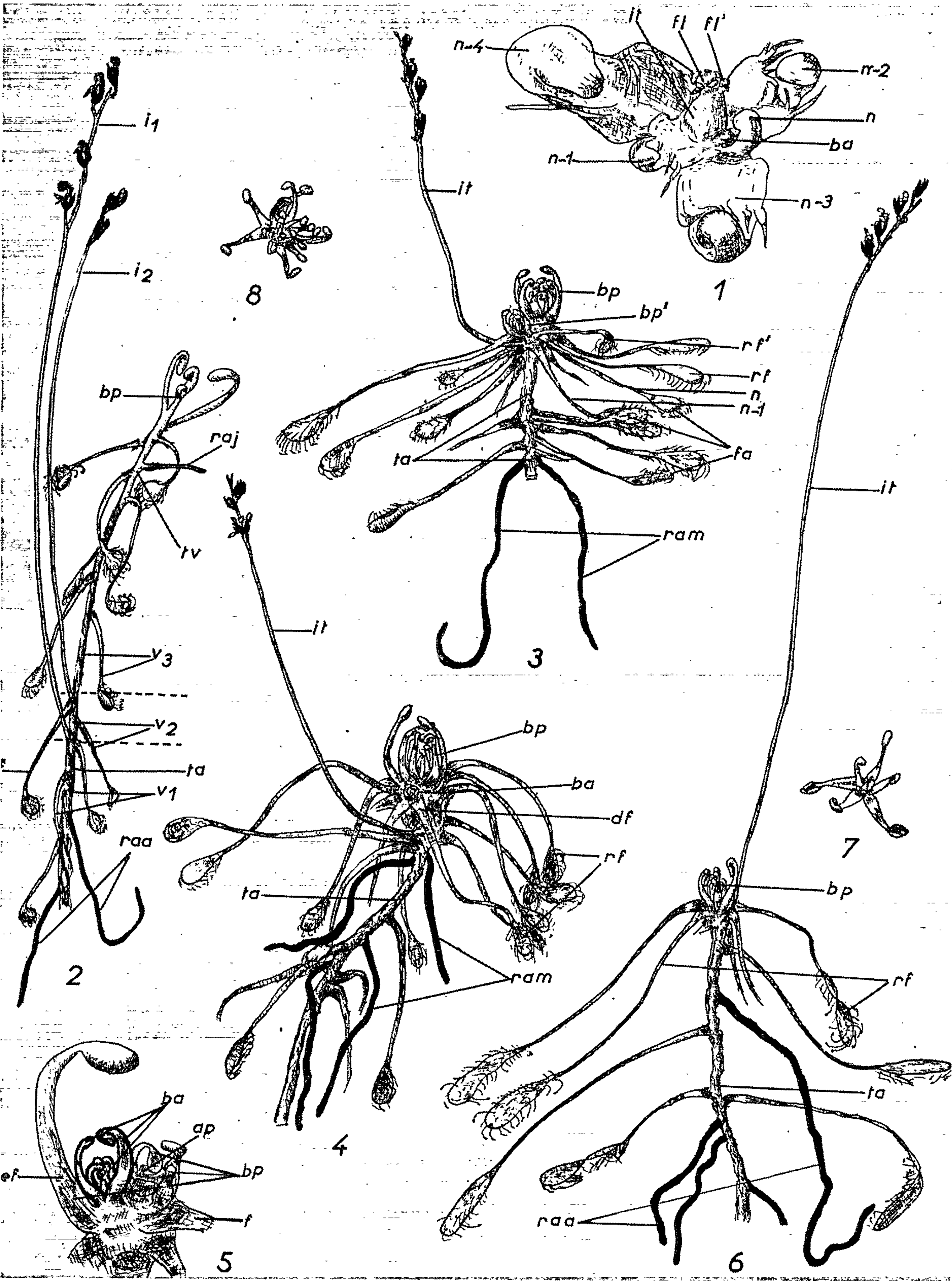
b. Il en est de même dans une deuxième phase, où l'amylogenèse gagne les petites ébauches (*pl.* II, 2).

c. A la fin de la fanaison des feuilles, le volume vacuolaire est réduit même dans les méristèmes. La prolifération, elle, se ralentit, puis cesse. Cependant, chez le *D. intermedia*, des *méristèmes latents de racines adventives*

EXPLICATIONS DES PLANCHES.

Planche I (Dessins en relief. Bourgeons d'hiver de fin janvier 1963).

Fig. 1 : *D. rotundifolia.* Bourgeon axillaire *ba* en formation à la base d'une jeune inflorescence terminale *it. n*, ..., *n* — 4, dernières ébauches foliaires; *fl*, *fl'*, protubérances florales (G × 23). — Fig. 2 : Bourgeon d'hiver du *D. rotundifolia* allongé dans les Sphaignes. Anthoclade sympodiale : parties végétatives v_1, v_2, v_3 terminées par les parties inflorescentielles i_1, i_2 et le bourgeon principal *bp*. Partie sommitale de la tige *tv* avec jeune racine adventive *raj*; tige de l'anthoclade *ta* avec feuilles fanées *f* et racines adventives âgées *raa*. — Fig. 3 : Deux bourgeons principaux dormants *bp* et *bp'* du *D. intermedia* avec rosettes de feuilles fanées *rf* et *rf'* à la base; *ta* avec racines adventives déjà mortes *ram* et feuilles fanées *fa* dont *n* et *n* — 1, axillant *bp* et *bp'* à la base de l'inflorescence *it.* — Fig. 4 : *D. intermedia.* Petit bourgeon axillaire dormant *ba* à l'aisselle d'une feuille *df* de la base d'un bourgeon principal *bp*. — Fig. 5 : Idem, mais *ba* formé à l'aisselle de la plus grande ébauche foliaire *ef*, *bp* ayant un apex mutilé (G × 2,5). — Fig. 6 : Bourgeon dormant *bp* du *D. longifolia.* Tige *ta* qui s'exfolie et racines adventives encore vivantes *raa.* — Fig. 7 et 8 : Bourgeon d'hiver du *D. longifolia* (7) et du *D. rotundifolia* (8) au réveil. Écartement des ébauches foliaires.


it
fl
fl'
n-4
n-2
n
ba
n-1
n-3
1
i1
i2
8
it
bp
bp'
rf'
rf
n
n-1
fa
ta
ram
3
bp
raj
tv
v3
v2
ta
v1
raa
2
it
bp
ba
df
rf
ta
ram
4
it
7
bp
rf
ta
raa
6
ba
ap
bp
ef
f
5


am
f
efb
4
gef
me
pef
pd
pv
f
2
am
f
gef
pd
pv
pef
1
ec
mr
m
m
f
fil
am
3
mr
ec
n
6
pv
5

Planche II (Microphotographies de *D. intermedia*).

Fig. 1 : Formation du bourgeon d'hiver (fin septembre 1958). Dans la grande ébauche foliaire *gef*, l'amidon *am* a déjà envahi la partie dorsale *pd*, mais pas encore la partie ventrale *pv* (très claire); *t*, tannins très réfringents (Mac Manus). — Fig. 2 : Idem, stade plus avancé (milieu octobre 1958). *am* gagne les petites ébauches *pef*, en commençant par *pd*. Méristème *me* et feuilles *f*, dépourvus d'*am*. — Fig. 3 : Bourgeon déjà dormant (fin septembre 1963). Coupe transversale de la tige. Ultimes divisions *m* de formation d'un méristème latent de racine adventive *mr*, s'étendant jusque dans l'écorce *ec*, bourrée d'amidon *am*. Très gros noyaux et nucléoles *n*. *fll*, faisceaux libéro-ligneux (Navachine). — Fig. 4 : Levée partielle de dormance (novembre 1963). Coupe longitudinale. Ébauches foliaires basales *efb* seules, aux cellules allongées, dépourvues d'*am* (Navachine). — Fig. 5 : Bourgeon en repos vrai (début octobre 1963). Coupe longitudinale. Plus de mitoses, même dans le point végétatif *pv* (Navachine). — Fig. 6 : Idem au niveau du méristème latent de racine *mr*. Très gros nucléoles conservés (Brachet).

se constituent *de novo* dans la tige même du bourgeon d'hiver, vers sa base (*pl.* II, 3, *mr*). Ils sont inhibés les derniers à l'entrée en dormance vraie du bourgeon.

2° *Stade de repos vrai; levée partielle de dormance.* — Après l'entrée en repos vrai du bourgeon en octobre, le pied du *Drosera* ne présente plus aucune mitose (*pl.* II, 5 et 6), même par température favorable à la croissance. Cependant, par température automnale douce prolongée, de 7 à 23° (1963), certains bourgeons dormants des *Drosera* ont présenté une *levée partielle de dormance à la base* : simple élongation de la tige et des ébauches foliaires, avec épuisement de leurs réserves amylacées (*pl.* II, 4). Mais ni les méristèmes des bourgeons, ni ceux des racines adventives chez le *D. intermedia*, n'ont montré de mitoses ou d'autres signes du réveil. Ce cas est plus fréquent chez les *D. rotundifolia* vivant dans les Sphaignes où la température est plus élevée.

3° *Stade d'après-repos; levée de la dormance au cours du forçage.* — Après le stade précédent commence une période plus labile, mais peu décelable cytologiquement. C'est le stade d'après-repos pour lequel, chez les *Drosera*, l'éveil de la dormance a lieu pendant le forçage (tiédeur) avec plus ou moins de retard. Ainsi, les plantes mises sous châssis chauffés (12 à 22°) le 4 février 1964 ont recouvré leur activité mitotique après 6 à 10 jours pour le *D. longifolia*, mais 10 jours à 3 semaines pour le *D. intermedia*, espèce dont la dormance semble la plus forte.

4° *Stade d'« inactivité forcée »; phénomènes du réveil.* — Au cours de ce dernier stade, les *Drosera* qui ont subi un froid suffisant pour lever la dormance reprennent leur activité mitotique quand ils sont soumis au forçage (courant de février). Au réveil, les ébauches foliaires âgées s'écartent (*pl.* I, 7 et 8), tandis que les mitoses réapparaissent dans le bourgeon. Les réserves amylacées, à peine entamées pendant la dormance, décroissent plus rapidement à la reprise de croissance, et les vacuoles augmentent de volume. De nouvelles racines adventives surgissent de la tige avec l'épanouissement des premières feuilles chez le *D. intermedia*, plus

tardivement chez les deux autres espèces, où elles ne prennent naissance qu'après le réveil des bourgeons d'hiver.

Chez le *D. intermedia*, la reprise de l'activité des méristèmes radiculaires semble indépendante de celle du bourgeon où ils se développent, car elle a lieu la première. Elle apparaît en tous les cas indépendante de la reprise de croissance de la tige et des ébauches foliaires, qui se manifeste lors d'une levée partielle de dormance. Cette donnée n'entre pas dans le cadre général énoncé par L. Koller ([4]). Ces méristèmes latents de racines auraient donc une *dormance propre*, à moins que les substances stimulantes qui leur sont nécessaires ne leur soient délivrées par le bourgeon à sa sortie de dormance, avant son réveil mitotique, ce qui serait plus conforme à l'interprétation de Chouard ([2]).

Dans la nature, par température insuffisante, l'activité mitotique est plus longue à se déclencher : elle est précédée de modifications plus lentes du réveil. Le débourrement ne se produit qu'en mars ou en avril. Si aucune mitose n'a lieu chez les *Drosera* durant février ($t < 15^o$ en 1964), pourtant, des températures assez froides (de 1 à 8°) et prolongées (de 15 jours), n'empêchent pas les mitoses de se produire dans les plantes déjà réveillées sous châssis. Le réveil nécessite donc une certaine quantité de chaleur, comme lors de la germination de la graine.

En conclusion, je voudrais insister sur l'importance qu'il y a pour les physiologistes de relier leurs expériences à des études morphologiques et cytologiques.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) A. FAVARD, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 4, 1963, p. 265-501.

(2) P. CHOUARD, *Dormance et inhibition des graines et des bourgeons* (*C. Doc. Univ.*, 1951).

(3) K. GOEBEL, *Blütenbildung und Sprossgestaltung*, Iéna, 1931.

(4) L. KOFLER, *Croissance et développement des plantes*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur la présence d'un complexe protéine-mucopolysaccharide acide dans le mésentéron de la larve de* Choleva angustata *F.* (*Coléoptère* Catopidæ). Note (*) de Mme **Colette Strambi**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les données sur la présence de polysaccharides autres que le glycogène dans le tube digestif des Insectes sont assez peu nombreuses. M. F. Day (1) signale la présence de composés mucoïdes chez diverses espèces; M. Mortreuil-Langlois (2) obtient des résultats positifs dans la bordure striée des cellules épithéliales du mésentéron de *Blabera fusca* Br.

Dans le présent travail, nous exposons quelques observations préliminaires faites sur l'intestin moyen des larves de *Choleva angustata* F.

Matériel et techniques. — Chez *Choleva angustata* F., on distingue trois stades larvaires. Le développement des animaux s'est déroulé au laboratoire. Les prélèvements d'individus normalement alimentés ont été faits régulièrement au cours de la vie larvaire.

Les larves, fixées *in toto* dans les liquides de Bouin et de Carnoy furent débitées en coupes sériées sagittales ou transversales de 5 μ. L'étude topographique a été faite après coloration par le trichrome de M. Gabe et M. Martoja-Pierson (3). La fuchsine paraldéhyde a permis la mise en évidence du plateau strié.

La morphologie nucléaire et la répartition des acides ribonucléiques ont été étudiées après coloration au vert de méthyle pyronine et à la gallocyanine.

La réaction de Hotchkiss-Mac Manus a été utilisée pour l'étude histochimique des glucides; les résultats ont été contrôlés par l'acétylation réversible (selon M. Gabe et M. Martoja-Pierson).

Les mucopolysaccharides acides ont été colorés par le bleu de toluidine tamponné (pH 4,6) et le bleu Alcian (technique de Mowry). Des coupes témoins ont été traitées avant coloration par méthylation suivie ou non de saponification.

L'histochimie des protides a été abordée par la méthode de Salazar, la tétrazoréaction de Danielli et la réaction de Landing et Hall, ces dernières effectuées sur des coupes ayant subi ou non la benzoylation.

Résultats. — Comme chez les larves de *Bathysciola schiödtei grandis* Fairm. et *Speonomus delarouzei delarouzei* Fairm. décrites par S. Deleurance-Glaçon (4), le tube digestif de *Choleva angustata* F. se compose d'un intestin antérieur très bref, d'un intestin moyen développé et d'un intestin postérieur replié sur lui-même.

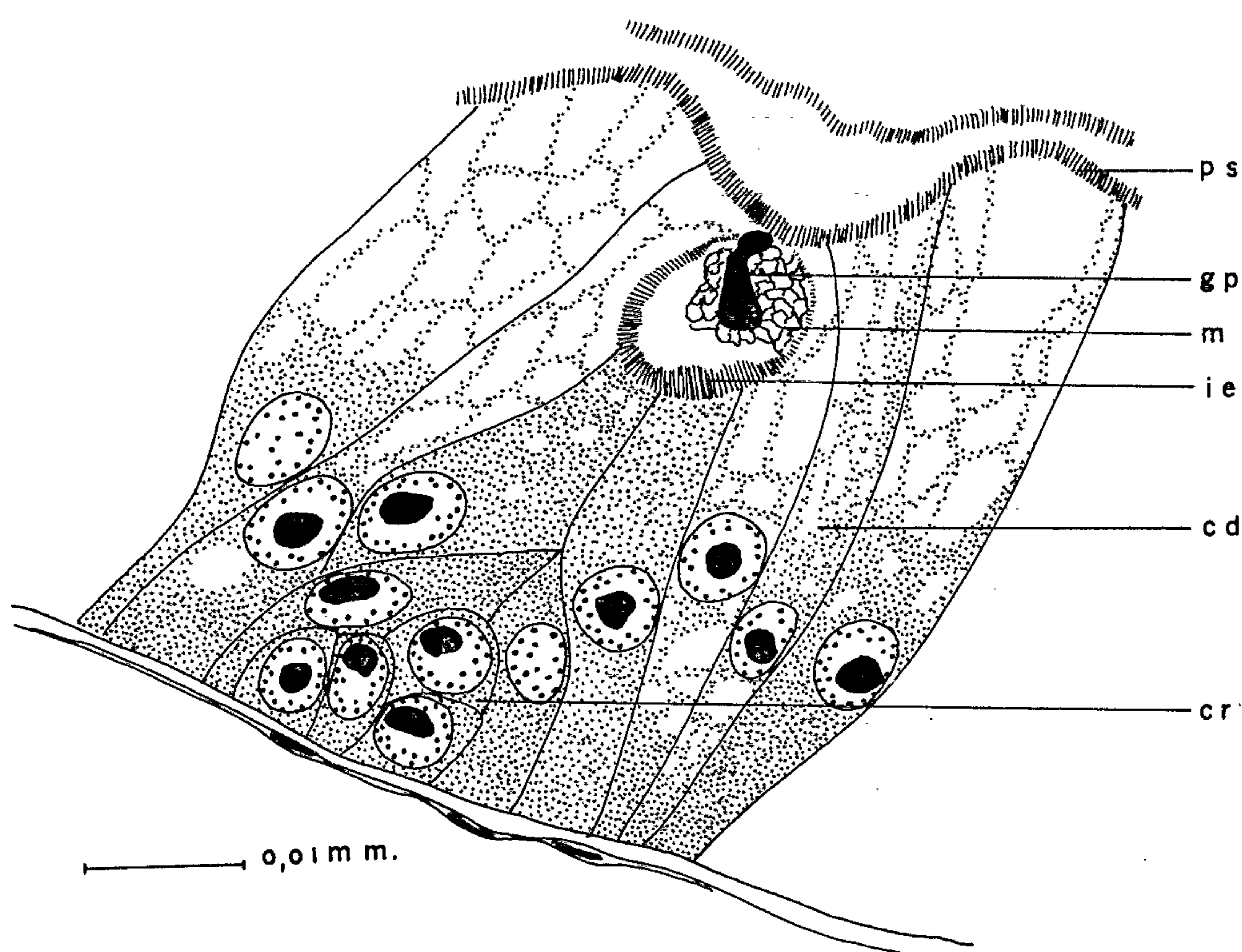
Le mésentéron est constitué de cellules digestives cylindriques et de cellules régénératrices groupées en nids.

L'épithélium mésentérique présente, en rapport avec la mue, un renouvellement périodique dont l'étude méthodique fera l'objet d'un prochain travail.

Seul l'examen de structures particulières associées aux cellules régénératrices retiendra actuellement notre attention (*fig.* 1).

A l'apex des cellules régénératrices on observe un granule contenant des protides, entouré d'un mucopolysaccharide acide, ce complexe semble logé dans une invagination épithéliale.

Le granule central donne les réactions générales des protides. La tétrazo-réaction de Danielli et la méthode de Landing et Hall permettent d'y déceler des aminoacides.



Coupe transversale dans le mésentéron de *Choleva angustata* F.
g. p., granule contenant des protides; p. s., plateau strié; m., mucopolysaccharide acide; i. e., invagination épithéliale; c. d., cellule digestive; c. r., cellule régénératrice.

Le produit périphérique réagit positivement à l'acide périodique Schiff, l'acétylation réversible établit sa nature glucidique.

Le bleu de toluidine tamponné lui confère une forte métachromasie.

Après méthylation, l'action du bleu Alcian est abolie et les coupes ayant subi la méthylation doivent être traitées par la potasse alcoolique pour retrouver leur affinité tinctoriale.

Les caractères histochimiques du produit périphérique seraient donc ceux d'un mucopolysaccharide acide.

Il semble que l'apparition de ces structures soit liée à l'activité des cellules régénératrices dont la multiplication entraînerait un plissement de l'épithélium digestif et la formation des invaginations observées.

Outre ce complexe protéine-mucopolysaccharide acide, on note la présence dans le plateau strié de granulations contenant des protides et de fins granules ayant les réactions d'un mucopolysaccharide acide. M. Mortreui-Langlois décrit dans la bordure striée des cellules mésentériques de l'imago de *Blabera fusca* Br. ces deux catégories de granulations.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) M. F. Day, *Austr. J. Sc. Res.*, B 2, 1949, p. 421-427.

(2) M. Mortreuil-Langlois, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 982-984.

(3) M. Gabe et M. Martoja-Pierson, *Ann. Histoch.*, 1, 1956, p. 181-190.

(4) S. Deleurance-Glaçon, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 12e série, 5, 1963, p. 1-172.

(5) M. Gabe, in *Handbuch der Histochemie*, Bd. 2, Teil 1, 1962, G. Fischer Verlag, Stuttgart.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie,*
Comportement animal,
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence d'une ingestion forte et continue de lactose sur la concentration des organes en calcium et sur la morphologie des dents et des os du Rat âgé.* Note de M. **Paul Louis Fournier** et Mlle **Yvonne Dupuis** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Le rein, l'aorte, l'encéphale de rats âgés qui, toute leur vie, ont reçu un régime fortement lactosé, présentent une teneur anormalement élevée en calcium. On note aussi un aspect inhabituel des incisives et de divers os de la tête.

De vieux rats dont le régime a toujours comporté une forte proportion de lactose ont accumulé régulièrement de grandes quantités de calcium et présentent un épaississement généralisé du squelette [(2), (3)].

L'énorme rétention calcique consécutive à l'ingestion de lactose intéresse-t-elle uniquement les os ? Et, pour ce qui est du squelette, certaines régions sont-elles, plus que d'autres, influencées par cette rétention ? Ces diverses questions seront abordées en procédant à une étude de la teneur en calcium de divers tissus et à un examen des dents et de certaines parties du squelette.

Conditions expérimentales. — Elles ont été décrites antérieurement [2]. En résumé, des rats mâles sont répartis, dès le sevrage, en trois lots de six. Au lot 1, dit lot « amidon » correspond un régime équilibré, de teneur normale en calcium, mais dépourvu de facteur d'utilisation de cet élément. Le régime du lot 2 « lactose » diffère du précédent par l'incorporation de 35 % de lactose à la place de cette proportion d'amidon. Aucun de ces deux régimes ne renferme de vitamine D. Le régime du lot 3 « vitamine D » est du régime « amidon » qu'on supplémente en calciférol pour que chaque rat en reçoive 10 U. I. par jour.

1° *Teneur en calcium des tissus et organes.* — A l'âge de 18 mois, les rats sont sacrifiés par saignée sous anesthésie au chloroforme. On procède aussitôt au prélèvement des tissus et organes énumérés dans le tableau. Les essais portent sur des échantillons frais, à l'exception de la trachée et des vaisseaux dont les analyses, effectuées après dessiccation, sont rapportées au poids sec. Par vaisseaux nous entendons l'aorte à son départ du cœur jusqu'à sa division en artères iliaques. Après minéralisation nitroperchlorique, les dosages de calcium sont effectués au moyen de la spectrophotométrie de flamme et par complexométrie.

Explications des Planches.

1, lot « amidon »; 2, lot « lactose »; 3, lot « vitamine D ».

Planche I.

Photographie des incisives inférieures.

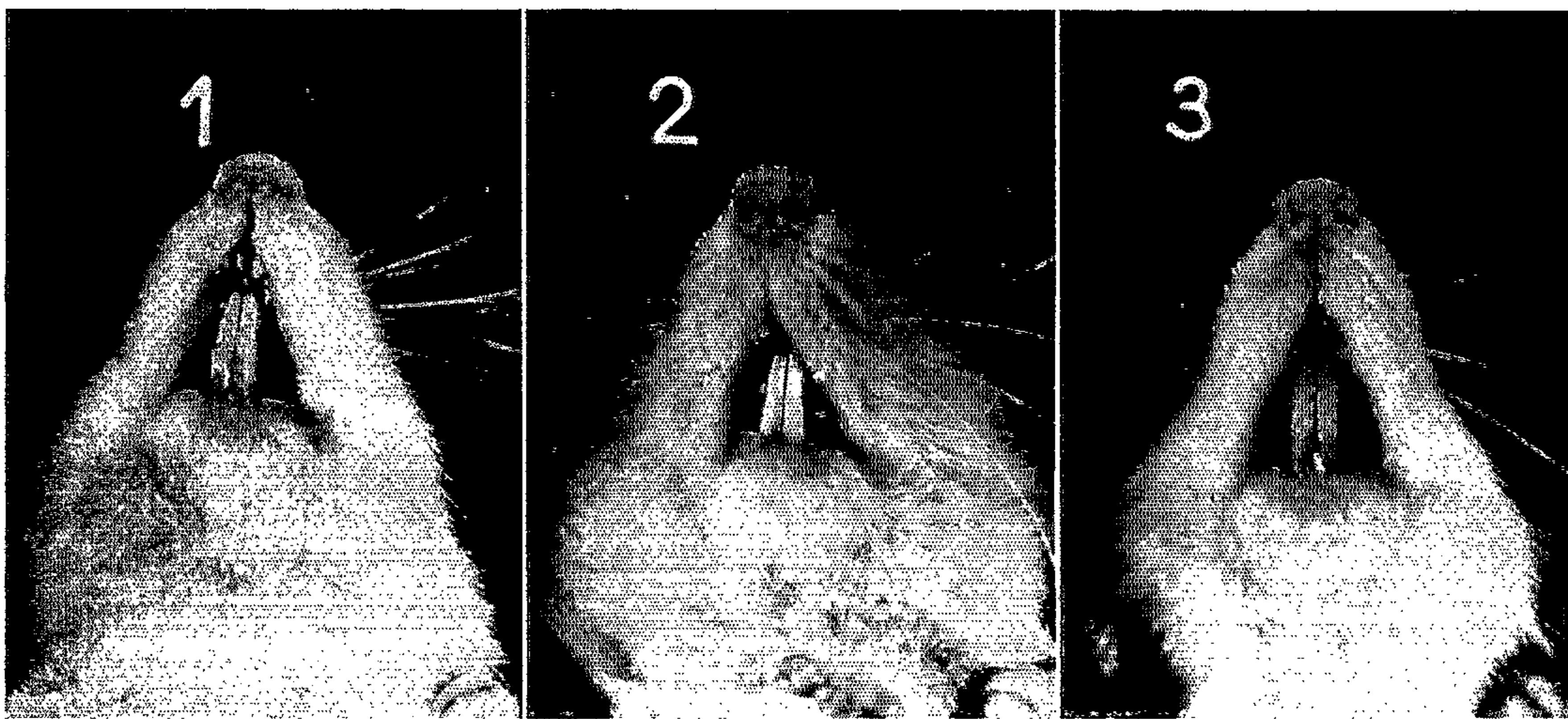

1
2
3

PLANCHE II.

A



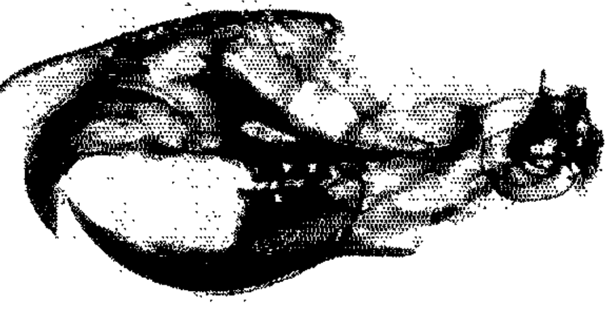
1Y



1Z



2



3

B



1



2



3

Planche II.

Série A : Radiographies de la tête. En 1 Z, on note chez un rat de 7 mois du lot « amidon » la fracture de l'incisive supérieure et, en conséquence, la croissance exagérée de l'incisive inférieure.

Série B : Photographie de la tête.

Les résultats relatifs aux trois premiers rats de chaque lot montrent que le cerveau des animaux du lot « lactose » a la plus forte teneur en calcium. Pour connaître l'origine de cette augmentation, l'encéphale de chacun des trois autres rats de chaque lot a été divisé en cinq parties : hémisphère gauche, hémisphère droit, région sous-jacente aux hémisphères, cervelet, bulbe. On détermine leur teneur en calcium, ainsi que celle des régions cervicale, dorsale et lombaire de la moelle épinière.

a. La teneur en calcium de la plupart des tissus et organes des rats de tous les lots est relativement uniforme, bien axée sur celle du sérum sanguin. Notons, chez tous les animaux, la forte concentration calcique de la trachée, bien connue; celle aussi de la moelle épinière.

Teneur en Ca (en milligrammes pour 100 g frais).

	Lot « amidon ».		Lot « lactose ».		Lot « vitamine D ».	
Sérum sanguin	8,6 à	9,8	9,6 à	12,2	10,2 à	11,5
Cœur	6,2	9,3	7,8	9,9	6,8	9,4
Vaisseaux (pour 100 g sec)	90	180	170	520	115	220
Trachée pour (100 g sec)	6 100	10 300	8 300	11 700	9 100	10 900
Poumon	9	16	9	15,2	11,1	14,2
Muscle	5	9	7	9,2	6	10
Peau avec poils	11	16	12	18	9	16
Rein	8	13	27	64	9	12
Cristallin	12	40	8	60	14	27
Encéphale :						
Cerveau seul	8	15	21	80	8	12
Hémisphère droit	8	11	9	42	6	13
» gauche	6	12	7	47	7	12
Plancher sous-jacent	7	9	6	16	6	11
Cervelet	8	11	9	32	7	12
Bulbe	7	14	8	36	8	12
Moelle épinière :						
Cervicale	10	30	16	155	12	26
Dorsale	40	160	50	175	40	150
Lombaire	60	127	80	250	130	275

b. La teneur en calcium du rein, des vaisseaux, du cerveau est plus élevée chez les rats du lot « lactose ». Pour le rein, cette augmentation s'expliquerait par la forte concentration des urines en calcium si nous n'avions déjà observé, dans ces conditions d'expérience, la présence de calculs ([3]). Pour l'encéphale, l'augmentation moyenne résulte de concentrations calciques localisées à certaines régions différant d'un rat à un

autre, tandis que les autres régions du cerveau n'ont pas une teneur plus élevée que celle des autres tissus. Les irrégularités dans la répartition du calcium dans l'encéphale seraient en rapport avec l'existence de dépôts artériels ([4]). Que l'aorte des rats du lot « lactose » soit plus riche en calcium s'accorde avec cette interprétation. Mais que signifie l'existence normale d'une forte concentration en calcium de la moelle épinière ?

2° *Influence de l'ingestion de lactose sur l'aspect des dents.* — Sans facteur d'utilisation du calcium dans sa ration, le jeune rat présente tous les signes d'un hypofonctionnement parathyroïdien ([5]). Aux perturbations constantes de l'ossification correspondent parfois des fractures des incisives (*pl.* II, photo 1 Z, série A).

A l'inverse, le rat dont le régime a toujours comporté une forte proportion de lactose possède un squelette massif et compact aux os blanc de marbre. Ces caractères du squelette, décrits en pathologie humaine dans la maladie d'Albers-Schonberg ont été rapportés à un excès d'activité parathyroïdienne ([6]).

Le lactose, si efficient sur le squelette, a-t-il aussi une influence sur le comportement des dents ? Les incisives inférieures des rats des lots « amidon » et « vitamine D » présentent l'aspect habituel, translucide dans l'ensemble, allant en s'estompant peu à peu depuis la base presque transparente, jusqu'au sommet, opaque (*pl.* I, photos 1 et 3). L'incisive des rats dont le régime a toujours comporté beaucoup de lactose frappe par sa blancheur uniformément éclatante (*pl.* I, photo 2).

3° *Influence du lactose sur la morphologie de la tête.* — Les difficultés rencontrées pour prélever l'encéphale des rats du lot « lactose » du fait de l'extrême résistance de la boîte crânienne incitent à un examen plus approfondi de la tête des rats des différents lots. Des radiographies et des dissections ont été préparées à cet effet.

a. Radiographies (*pl.* II, série A) : Le cliché relatif à un rat du lot « lactose » (photo 2) montre l'épaississement généralisé des os de la tête, bien visible au niveau de la voûte du crâne et du maxillaire inférieur. Il s'ensuit un changement très notable de la forme de la tête qui, de profil, tend à s'arrondir. En effet, chez les rats des lots « amidon » et « vitamine D » (photos 1 Y et 3), la ligne qui contourne l'extérieur de l'incisive, puis du maxillaire inférieurs, qui remonte le long de la voûte crânienne et se prolonge par la face externe de l'incisive supérieure décrit une figure ovoïde, nettement allongée dans le sens antéropostérieur. Pour l'animal du lot « lactose », le même tracé est presque circulaire (photo 2).

b. Dissection (*pl.* II, série B). — Ces différences morphologiques se trouvent confirmées par la dissection, la forme générale globulaire de la tête des rats du lot « lactose » se distinguant aisément de celle, plus allongée et plus aplatie, des rats des deux autres lots. Mais d'autres différences révèlent que l'influence du lactose n'est pas seulement limitée

à un accroissement des os en épaisseur : les têtes de tous les animaux qui reçoivent du lactose présentent un élargissement considérable de l'os nasal (photo 2).

Parmi les divers moyens qui permettent de modifier la morphologie du squelette, l'emploi du lactose semble présenter des conditions d'étude avantageuses :

— Ces modifications morphologiques très incomplètement étudiées sont le résultat d'un changement de milieu, simple et naturel, puisqu'il s'agit d'ingestion de sucre de lait à un taux inférieur à celui du lactose dans le lait de vache. Si ce changement de milieu était réalisé par d'autres proportions de lactose ou au moyen de l'un des nombreux autres composés, actifs comme le lactose sur la rétention du calcium ([5]), les modifications morphologiques seraient-elles les mêmes ?

— L'étonnante régularité avec laquelle les rats réagissent à l'ingestion de lactose, qu'il s'agisse notamment de leur rétention de calcium ou de leur morphologie osseuse indique que leur fonctionnement est modifié de façon précise. Cette modification dans le fonctionnement correspondrait à une inhibition [([7]) à ([10])]. Quelles relations seront établies entre ces changements mesurés de morphologie et ces changements ordonnés et contrôlés de fonctionnement ?

([1]) Avec l'assistance de Mme J. Gambier et de Mlle H. Saussay.

([2]) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2906.
([3]) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3089.
([4]) E. STREICHER, *Amer. J. Physiol.*, 194, 1958, p. 390.
([5]) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Transfer of calcium and strontium across biological membranes*, Academic Press, Inc., New-York, 1963, p. 277.
([6]) P. CLAIRMONT et H. SCHINZ, *Arch. klin. Chir.*, 132, 1924, p. 347.
([7]) P. FOURNIER et M. PIETTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2762.
([8]) R. WASSERMAN, A. TAYLOR et C. COMAR, *Fed. Proc.*, 20, 1961, p. 292.
([9]) A. LEHNINGER, *Physiol. Rev.*, 42, 1962, p. 467.
([10]) P. FOURNIER et Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2238.

(Laboratoire de Physiologie des Vitamines de l'École pratique des Hautes Études, 16, rue de l'Estrapade, Paris, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Le troisième type de contact hypothalamo-hypophysaire proximal : l'éminence médiane de* Sphenodon punctatus. Note (*) de MM. **Manfred Gabe** et **Hubert Saint-Girons**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Des fibres neurosécrétrices traversent, chez *Sphenodon*, la limitante ventrale de l'éminence médiane et forment, entre les cordons de la *pars tuberalis* et au contact des capillaires primaires du réseau porte, des renflements pourvus d'adénopituicytes. C'est là, la troisième modalité théoriquement prévisible du contact hypothalamo-hypophysaire proximal.

Depuis la découverte de la circulation porte hypophysaire [(1), (2)], l'importance de cette connexion vasculaire entre l'hypothalamus et l'hypophyse a été illustrée par un nombre considérable de recherches morphologiques et expérimentales [*voir* (3), (4), (5) pour la bibliographie]. La particularité essentielle de cette « zone proximale de contact », mettant en relation l'éminence médiane et l'adénohypophyse des Vertébrés Tétrapodes, est le voisinage immédiat des capillaires primaires du réseau porte hypophysaire avec des fibres du tractus hypothalamo-hypophysaire, chargées de produit de neurosécrétion.

Explications des Figures.

Fig. 1. — Coupe de l'hypothalamus chez un Oiseau (*Columba palumbus*), orientée de manière à intéresser la partie rostrale de l'éminence médiane (*haut*), les vaisseaux porte (*milieu*) et l'adénohypophyse (*bas*). Halmi, fuchsine-paraldéhyde-trichrome en un temps (grossissement : 100 diamètres). Remarquer le produit de neurosécrétion accumulé dans la couche palissadique, les capillaires primaires (flèche) et les deux sections obliques de veine porte hypophysaire, le long de la *pars tuberalis*.

Fig. 2. — Coupe parasagittale de l'éminence médiane chez un Ophidien (*Denisonia signata*); même technique que la figure 1 (grossissement : 375 diamètres). Remarquer la pénétration des capillaires primaires entourés de tissu conjonctif au sein de la couche palissadique; la *pars tuberalis* est vestigiale chez les Ophidiens, le lobe distal apparaît *en bas*.

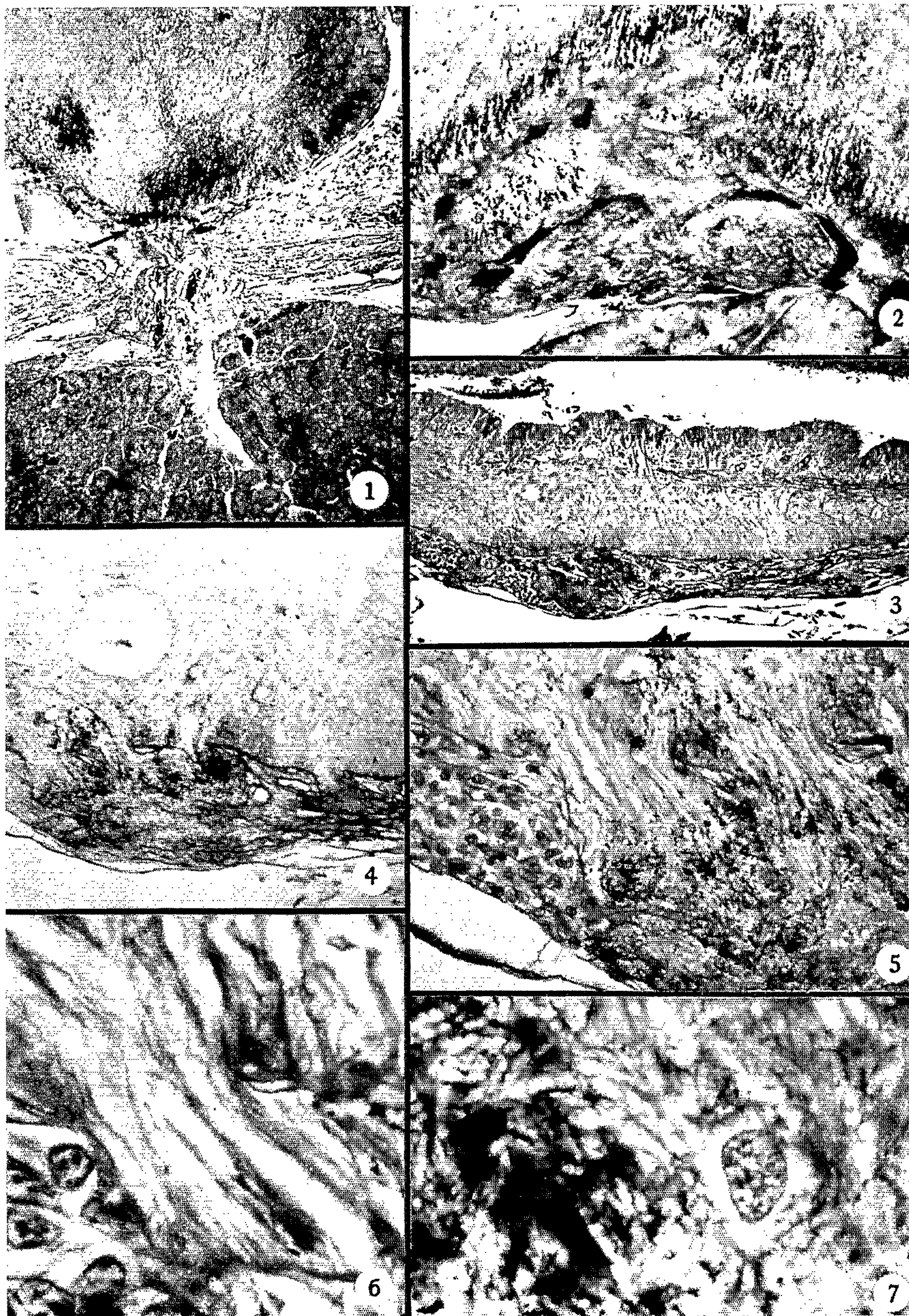
Fig. 3. — Coupe sagittale de l'éminence médiane chez *Sphenodon punctatus*. Même technique et même grossissement que la figure 1. Remarquer les trois couches de l'éminence médiane et les renflements ventraux contenant du produit de neurosécrétion; la *pars tuberalis* tapisse la face ventrale du plancher diencéphalique.

Fig. 4. — Détail d'une coupe voisine de la précédente; oxydation permanganique-bleu Alcian APS (grossissement : 150 diamètres). Remarquer les solutions de continuité de la limitante externe et le produit de neurosécrétion. Un kyste tapissé d'épithélium plat apparaît dans la partie haute du cliché.

Fig. 5. — Détail d'une coupe voisine; fuchsine-paraldéhyde-hématoxyline de Groat (grossissement : 375 diamètres). Remarquer les cordons de la *pars tuberalis* (*à gauche*) et les traînées de produit de neurosécrétion.

Fig. 6. — Détail de la même préparation (grossissement : 1500 diamètres). Remarquer la solution de continuité de la limitante externe; des cellules de la *pars tuberalis* apparaissent dans l'angle inférieur gauche.

Fig. 7. — Autre détail de la même préparation, même grossissement que la figure 6. Remarquer le produit de neurosécrétion accumulé dans un renflement ventral et l'adénopituicyte.


1
2
3
4
5
6
7

Trois modalités sont, en théorie, possibles en ce qui concerne les rapports entre les fibres neurosécrétrices, situées dans la couche ventrale (glandulaire, palissadique) de l'éminence médiane et les capillaires primaires du réseau porte qui forment un plexus au contact de la face ventrale du plancher infundibulaire et plus particulièrement dans sa région rostrale. Deux d'entre elles sont bien connues. Chez les Oiseaux, les capillaires primaires sont étroitement appliqués contre la limitante externe de l'éminence médiane, les fibres chargées de produit de neurosécrétion parvenant au contact de cette dernière. Chez tous les autres Vertébrés Tétrapodes, les capillaires primaires, entourés de leur gaine habituelle, pénètrent à l'intérieur de l'éminence médiane et forment les structures connues sous le nom de « floccules » ou « vaisseaux spéciaux ». Dans les deux cas, l'étroitesse des contacts entre les fibres nerveuses et les capillaires facilite le passage dans les vaisseaux et l'acheminement vers le lobe distal de l'adénohypophyse, des hypophysostimulines élaborées dans l'hypothalamus.

La troisième modalité, représentée par l'issue, hors de l'éminence médiane, de fibres chargées de produit de neurosécrétion qui viendraient ainsi au contact des capillaires primaires, ne semble pas avoir été décrite; de même, les fibres neurosécrétrices ne pénètrent pas, à l'état normal, entre les cellules de la *pars tuberalis* de l'adénohypophyse ([6]).

Or, des recherches histologiques sur *Sphenodon punctatus*, nous ont fourni l'occasion de trouver le premier exemple de cette modalité de contact et la netteté toute particulière des aspects observés devait nous inciter à rapporter nos observations.

Les noyaux d'origine de la voie neurosécrétrice hypothalamo-neurohypophysaire de *Sphenodon* ressemblent à ceux des autres Reptiles; la structure de l'hypophyse est comparable à celle de cet organe chez les Sauriens. C'est dans la conformation de l'éminence médiane que *Sphenodon* se distingue de tous les Vertébrés Tétrapodes étudiés à ce jour. En effet, la limitante externe présente, de place en place, des solutions de continuité à travers lesquelles s'engagent des paquets de fibres chargées de produit de neurosécrétion.

La forme générale de l'éminence médiane est du même type que chez les Sauriens et chez les Crocodiliens; la *pars tuberalis* de l'adénohypophyse, qui l'engaine sur sa moitié ventrale, est bien développée. La couche épendymaire et la couche fibreuse ne présentent pas de particularité histologique notable, mise à part la présence de cavités « kystiques » tapissées d'un épithélium assez plat; des formations comparables ont été décrites chez certains Oiseaux [([7]), ([8])]. Les fibres du tractus supra-optico-hypophysaire qui se rendent à la neurohypophyse ne contiennent, chez les deux individus examinés, que de rares grains et mottes de produit

de neurosécrétion. Ce dernier produit est nettement plus abondant dans la couche palissadique, sans qu'il y ait, comme chez les Oiseaux, une accumulation préférentielle dans la partie rostrale. En outre, la couche palissadique est traversée par les prolongements ventraux des cellules épendymaires et névrogliques situées dans les couches sus-jacentes; elle-même ne contient pas de noyaux. La limitante externe, sur laquelle s'insèrent les prolongements épendymaires et névrogliques qui viennent d'être mentionnés, est interrompue, de place en place, par des solutions de continuité circulaires aux bords très nets; des fibres chargées de produit de neurosécrétion s'y engagent. Chaque paquet de fibres constitue, au-delà de la limitante externe, au sein de la *pars tuberalis*, un renflement relié à l'éminence médiane par un pédicule étroit et court. Une membrane, douée des affinités tinctoriales du collagène mais nettement moins épaisse que la limitante gliale externe, entoure ces renflements et vient s'insérer au pourtour des orifices définis ci-dessus. A l'intérieur de la membrane se trouvent, d'une part les parties terminales des fibres neurosécrétrices, riches en produit de neurosécrétion, d'autre part des cellules dont les caractères morphologiques sont strictement comparables à ceux des adénopituicytes neurohypophysaires et qui ne contiennent jamais de produit de neurosécrétion.

Les renflements ainsi définis sont insérés entre les cordons cellulaires de la *pars tuberalis* (*infundibularis*) de l'adénohypophyse. Seule la membrane mentionnée ci-dessus les sépare des capillaires primaires du réseau porte hypophysaire qui cheminent, eux aussi, entre les cordons de la *pars tuberalis*. Il n'existe pas de pénétration vasculaire à la face ventrale de l'éminence médiane.

Cette structure de l'éminence médiane de *Sphenodon*, dont la signification fonctionnelle est évidente, ne correspond pas aux canelures que porte la face ventrale de l'éminence médiane chez certains Oiseaux; en effet, il n'existe chez ces derniers aucune interruption de la limitante gliale et les saillies ventrales de l'éminence médiane ne contiennent pas de pituicytes. La présence de ceux-ci dans les renflements ventraux de l'éminence médiane de *Sphenodon* incite à la comparaison avec la neurohypophyse. Il existe, toutefois, une différence importante entre les deux formations, les renflements en question ne contenant que des fibres neurosécrétrices et des adénopituicytes, alors que des cellules épendymaires et des astrocytes modifiés prennent une part importante à l'édification de la neurohypophyse.

Il y a lieu de faire remarquer que les trois modalités de contact hypothalamo-hypophysaire proximal prévisibles en théorie se trouvent effectivement réalisées au sein des Sauropsidés; la plus rare d'entre elles est représentée, dans l'état actuel de nos connaissances, par la seule espèce correspondant à un ordre qui a conservé un certain nombre de caractères primitifs.

(*) Séance du 21 septembre 1964.
(1) G. T. Popa et N. Fielding, *J. Anat.*, London, 165, 1931, p. 88-91.
(2) G. T. Popa et N. Fielding, *J. Anat.*, London, 67, 1933, p. 227-233.
(3) J. D. Green, *Amer. J. Anat.*, 88, 1951, p. 225-311.
(4) G. W. Harris, *Neural control of the pituitary gland*, Arnold, London, 1955.
(5) R. Diepen, *Hypothalamus* (*Möllendorffs Hdbch. mikr. Anat.*, 4-7, 1962, Springer, Berlin).
(6) F. Stutinsky, *Pathophysiologia diencephalis* (S. B. Curri et L. Martini éd.), Springer, Wien, 1958, p. 78-103.
(7) K. G. Wingstrand, *The structure and development of the avian pituitary*, Gleerup, Lund, 1951.
(8) H. Kobayashi, H. A. Bern, R. S. Nishioka et Y. Hyado, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1, 1961, p. 545-564.

BIOLOGIE. — *Effet d'un acide ribonucléique « soluble » de levure sur la morphogenèse de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'acide ribonucléique « soluble » de levure induit le développement de larves à symétrie radiaire. Cet agent augmente les effets animalisants des ions zinc et diminue les effets végétalisants des ions lithium. Une interprétation de ces phénomènes fondée sur l'augmentation ou la diminution de la disponibilité cellulaire en acide ribonucléique de transfert est présentée.

Au cours des synthèses protéiques, l'acide ribonucléique « soluble » assure le transfert des acides aminés aux ribosomes, siège de leur incorporation dans les chaînes peptidiques [1]. L'acide ribonucléique « soluble » apparaît dépourvu de spécificité d'origine quant à son aptitude à induire les synthèses protéiques. En effet, l'addition d'un acide ribonucléique « soluble » extrait de *Escherichia coli* à un système contenant des ribosomes de réticulocytes de Lapin permet l'incorporation des acides aminés dans la chaîne peptidique de l'hémoglobine [2].

Ces données nous ont incité à examiner les effets de l'acide ribonucléique « soluble » sur la morphogenèse normale de l'œuf d'Oursin et sur ses modifications expérimentales, l'animalisation et la végétalisation.

L'acide ribonucléique « soluble » utilisé provient de la firme Sigma. Il est extrait de la levure par la méthode de Holley et coll. [3]. Les œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus* sont transférés 30 mn après la fécondation dans de l'eau de mer contenant 1 mg d'acide ribonucléique par millilitre. Une partie des œufs est reportée après 20 h de traitement dans l'eau de mer normale. L'animalisation et la végétalisation sont provoquées en traitant les œufs pendant 20 h respectivement par le chlorure de zinc (5.10^{-4} M) et le chlorure de lithium (0,013 M). Toutes les cultures sont faites à la température du laboratoire.

Les œufs traités par l'acide ribonucléique « soluble » forment des embryons à symétrie radiaire caractéristique. Les bras anaux rejetés latéralement ne se développent que chez les larves reportées dans l'eau de mer normale. L'allongement du lobe préoral et la disposition axiale de l'archentéron sont conservés.

Les embryons traités par l'acide ribonucléique « soluble » en présence des ions zinc forment des blastulas animalisées. L'extension de l'épaississement ectodermique apical et de la touffe ciliée qui le recouvre est du type 3/4 selon la classification de Hörstadius [4], ce qui correspond à une animalisation très forte. Ces blastulas n'ont ni spicules, ni cellules pigmentées. Les embryons cultivés en présence des ions zinc seuls donnent des blastulas chez lesquelles l'animalisation plus faible que précédemment, est du type 1/2. Les spicules sont formés ainsi que les cellules pigmentées. L'acide ribonucléique « soluble » augmente donc les effets animalisants des ions zinc.

Dans les cultures effectuées en présence d'acide ribonucléique et de chlorure de lithium, les larves sont végétalisées à des degrés différents, comme le montrent l'invagination plus ou moins complète de l'archentéron et les différences de proportions entre l'ectoderme et l'endomésoderme. Dans les cultures étudiées le pourcentage de larves avec un archentéron complètement invaginé est de l'ordre de 50 %, le reste étant constitué de larves avec un endoderme volumineux, complètement ou partiellement évaginé. Toutes les cultures ayant fourni des résultats semblables, nous donnerons comme exemple les proportions des différents embryons observés dans une de ces cultures. Larves avec endoderme totalement invaginé (54 %), partiellement invaginé (25 %), totalement évaginé (21 %). Les cellules pigmentées sont rares et pâles.

Dans les cultures effectuées en présence des ions lithium seuls, toutes les larves présentent une végétalisation très accentuée, avec un volumineux endoderme complètement évaginé. L'ectoderme est réduit à une petite vésicule et les cellules fortement pigmentées sont nombreuses. L'acide ribonucléique « soluble » diminue donc les effets végétalisants des ions lithium.

Discussion. — Par sa formation de transfert des acides aminés, l'acide ribonucléique « soluble » apparaît capable de jouer un rôle régulateur dans les synthèses protéiques. On peut donc concevoir que la disponibilité cellulaire en acide ribonucléique « soluble », par son effet régulateur sur les synthèses protéiques, influence la morphogenèse.

La formation de larves à symétrie radiaire peut être interprétée de la façon suivante : au cours du développement normal, le type de symétrie de la larve change; de radiaire chez la blastula, il devient bilatéral chez la gastrula. Ce changement peut résulter de différences dans l'activité des synthèses protéiques, celles-ci étant plus intenses du côté dorsal en raison d'une disponibilité plus grande en acide ribonucléique « soluble » dans les cellules situées de ce côté de la larve. L'acide ribonucléique « soluble » ajouté au milieu de culture, en pénétrant dans les cellules, compenserait le déficit relatif de ce facteur du côté ventral de la larve, et élèverait ainsi le niveau des synthèses protéiques du côté ventral de la larve. « L'égalisation » de l'activité de synthèse qui en résulte, amènerait la formation d'un type larvaire à symétrie radiaire.

Les agents animalisants sont également capables d'induire le développement de larves à symétrie radiaire ([5]). Ce phénomène peut être dû à une augmentation de la disponibilité cellulaire en acide ribonucléique « soluble » sous l'influence des agents animalisants. Le fait que l'acide ribonucléique « soluble » élève les effets animalisants des ions zinc à un niveau comparable à celui obtenu avec une concentration plus forte d'ions zinc suggère également que ces ions augmentent la quantité d'acide ribonucléique « soluble » disponible pour les synthèses protéiques en activant l'élaboration de cet agent.

Enfin l'effet protecteur exercé par l'acide ribonucléique « soluble » sur la végétalisation provoquée par les ions lithium peut indiquer que ces ions diminuent la disponibilité cellulaire en acide ribonucléique « soluble » avec, comme conséquence, une réduction de l'activité des synthèses protéiques.

Nous rappellerons ici qu'un effet végétalisant peut être obtenu avec un inhibiteur des synthèses protéiques, le chloramphénicol [(6), (7)]. Cet agent, en concentration suffisamment élevée, inhibe l'incorporation des acides aminés dans les protéines de l'œuf d'Oursin (8).

Il faut également tenir compte du fait que la fraction dite acide ribonucléique « soluble » est constituée de plusieurs acides ribonucléiques spécialisés dans le transfert d'acides aminés différents. Des résultats récents (9) indiquent que ces différents acides ribonucléiques peuvent être induits séparément et exercer un contrôle sur les synthèses protéiques.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) M. B. Hoagland, P. C. Zamecnik, J. F. Scott, L. I. Hecht et M. L. Stephenson, *Biochem. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 215.

(2) G. von Ehrenstein et F. Lipmann, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S.), 47, 1961, p. 941.

(3) R. W. Holley, J. Apgar, B. P. Doctor, J. Farrow, M. M. Marim et S. H. Merrill, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 200.

(4) S. Hörstadius, *Pubb. Staz. Zool. Napoli*, 14, 1935, p. 251.

(5) R. Lallier, *Experientia*, 14, 1958, p. 309.

(6) R. Lallier, *J. Embryol. exp. Morph.*, 10, 1962, p. 563.

(7) S. Hörstadius, *Develop. Biology*, 7, 1963, p. 144.

(8) T. Hultin, *Experimental Cell Res.*, 34, 1964, p. 608.

(9) E. N. Carlsen, G. J. Trelle et O. A. Schjeide, *Nature*, 202, 1964, p. 984.

*(Faculté des Sciences de Paris,
Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)*

BIOLOGIE. — *Inhibition de l'hypertrophie compensatrice du foie chez le Rat par les toxines d'*Aspergillus flavus (¹). Note de M. **Charles Frayssinet**, Mlle **Christiane Lafarge**, Mme **Anne-Marie De Recondo** et Mlle **Éliane Le Breton**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'aflatoxine s'avère être un inhibiteur puissant de l'hypertrophie compensatrice qui suit l'ablation des deux tiers du foie chez le Rat. Cette inhibition est due à un blocage des synthèses nettes nécessaires à la division cellulaire, et non à une action sur les mécanismes de la division cellulaire elle-même.

En 1958 et 1960, l'apparition d'hépatomes chez certains rats de notre élevage, recevant un régime d'origine commerciale nous fit suspecter la présence dans ce régime d'un cancérigène de nature encore inconnue; en effet les animaux ingérant une alimentation à base de caséine et préparée au laboratoire, demeurèrent indemnes (²).

A la suite des travaux des auteurs britanniques sur la « maladie X » des dindons [(³), (⁴), (⁵)] nous avons pu identifier l'agent responsable à l'aflatoxine dont nous avons détecté la présence dans nos régimes (⁶). Le pouvoir cancérigène de l'aflatoxine purifiée vient d'être récemment démontré : Dickens et Jones (⁷), par injection sous cutanée en solution huileuse ont obtenu des sarcomes, tandis que Barnes et Butler (⁸) obtenaient des hépatomes lorsque le rat ingérait des quantités totales de toxine inférieures à 2,5 mg, montrant ainsi qu'il s'agit là d'un des cancérigènes hépatiques les plus puissants qu'on connaisse.

Pour notre part nous avions été impressionnés par la brièveté de la « phase d'induction » du processus cancéreux : Dans nos expériences il suffisait que des animaux issus d'une mère ingérant de l'aflatoxine pendant la gestation et l'allaitement consomment eux-mêmes le régime contaminé seulement quelques semaines après le sevrage pour présenter des hépatomes une année plus tard (⁶). Ces constatations montrent que les jeunes animaux et les tissus en voie de croissance ont une sensibilité très grande au pouvoir cancérigène, elles cadrent bien avec les études de toxicité aiguë.

Pour préciser le mécanisme d'action de l'aflatoxine sur le parenchyme hépatique, nous nous sommes donc adressés à un tissu en voie de croissance : le foie en hypertrophie compensatrice après une hépatectomie partielle. Nous provoquons ainsi dans un tissu adulte normal l'apparition d'une vague de mitoses précédée d'une phase de synthèses, mécanisme dont l'enchaînement est actuellement bien connu (⁹).

L'analyse des perturbations que l'aflatoxine apporte aux différentes étapes de ce phénomène devrait nous faire connaître sur le plan biochimique tout au moins, les lésions initiales dont les cellules sont le siège.

Matériel et méthodes. — Les préparations d'aflatoxine ont été injectées par voie intrapéritonéale en solution dans le propylène glycol (0,2 ml/rat).

Nous avons utilisé un extrait de culture de la souche V. 3734-10 qui nous a été donnée par le Docteur P. K. C. Austwick et cultivée par le Professeur Lafont. Les quantités d'aflatoxine présentes dans ces extraits ont été dosées par leur fluorescence après chromatographie en couche mince sur gel de silice, les étalons étant constitués par de l'aflatoxine B 1 cristallisée que nous a fournie la Société Unilever.

Chaque groupe expérimental comprend quatre rats mâles de souche Wag, pesant 120 g en moyenne. Les hépatectomies partielles ont été réalisées selon Higgins et Anderson [10]; les dosages d'acides nucléiques selon la méthode de Schmidt et Thannhauser [11], les noyaux cellulaires ont été isolés par la technique de Chauveau [12].

La mesure des synthèses nettes des principaux constituants hépatiques rend compte de l'intensité de l'hypertrophie compensatrice. Cette mesure est exprimée de façon classique par le pourcentage d'augmentation du constituant considéré par rapport à la quantité de ce même constituant laissée *in situ* lors de l'hépatectomie partielle. La vitesse de synthèse du RNA nucléaire a été appréciée par l'activité spécifique de ce constituant après injection de 10 μCi d'acide orotique-^{14}C et 45 mn d'incorporation.

Résultats expérimentaux. — Des études préliminaires nous ont montré que les rats hépatectomisés sont beaucoup plus sensibles que les adultes normaux à l'action de l'aflatoxine qui s'est avérée être un inhibiteur puissant de la régénération hépatique, elles nous ont permis de fixer les doses actives à cet égard mais ne provoquant pas de manifestations de toxicité générale. Nous donnerons ici les résultats de deux séries expérimentales destinées à montrer l'action de l'aflatoxine, la première sur le déclenchement des synthèses, la deuxième sur leur déroulement lorsque les divers processus ont été amorcés.

A. Dans la première série, les animaux ont reçu pendant les 5 jours précédant l'opération, l'équivalent de 30 ou 60 μg d'aflatoxine par jour et par rat; ils ont été sacrifiés 24 h après hépatectomie.

Les résultats sont consignés dans les trois premières lignes du tableau :

Influence de l'aflatoxine sur l'hypertrophie compensatrice.

Dose injectée.	Sacrifice.	Poids du foie (%).	Synthèses nettes (%). PL.	DNA.	RNA total.	N total.	Activité spécifique RNA nucl. (c. p. m/mg).
Première série : toxine avant hépatectomie.							
Témoin = 0...	24 h après hépatectomie	+32	+58	+45	+121	+32	5 800
30 μg/rat.....	24 h après hépatectomie	+ 6	+30	+14,5	+ 4,5	+ 8	–
60 »	24 h après hépatectomie	+11	+21	− 6,5	+ 5	+ 5	3 130
Deuxième série : toxine 24 h après hépatectomie.							
60 »	48 h après hépatectomie	+31	+49	+25	+45	+ 6	3 900

On constate une importante inhibition de la régénération en poids, accompagnée d'une diminution des synthèses nettes, diminution variable pour chaque constituant. Les phospholipides sont peu touchés, alors que pour le DNA on a non seulement une absence de synthèse mais encore, avec les plus fortes doses de toxine, un commencement de destruction qui correspond à des images de pycnose nucléaire visibles à l'examen anatomopathologique. Les synthèses nettes de RNA total et de protéines sont fortement inhibées, cependant l'activité spécifique du RNA nucléaire n'est diminuée que de moitié.

Dans cette série, l'inhibition des synthèses nucléiques pouvait être le résultat d'un blocage initial de la synthèse des protéines : en particulier de celle des polymérases, responsables de la duplication du DNA, induite seulement à partir de la 12e heure qui suit l'hépatectomie ([13]).

B. Dans la deuxième série nous n'avons donc injecté la toxine qu'à la 24e heure, qui suit l'opération; à ce moment les synthèses avaient l'ampleur réalisée chez les témoins de la première série. On a sacrifié les animaux 24 h plus tard, c'est-à-dire après 48 h de régénération.

Les résultats figurent sur la deuxième ligne du tableau et mettent en évidence l'inhibition totale des processus de régénération. En les comparant avec les nombres obtenus pour les témoins de la série précédente on ne trouve de progression ni pour le poids du foie ni pour aucun des constituants examinés. Pour le DNA, le RNA total et l'azote on a même une régression importante qui témoigne d'un catabolisme intense. Cependant même dans ces conditions, le RNA nucléaire reste très marqué, ce qui laisse supposer que la synthèse de certaines fractions de ce RNA est épargnée par l'intoxication.

Par ailleurs l'examen histologique ne révèle pas les mitoses que présente un foie en hypertrophie compensatrice depuis 48 h on ne voit pas non plus de mitoses anormales, ni d'indices d'une inhibition du mécanisme mitotique proprement dit : les divisions n'ont pas lieu parce que les processus biochimiques nécessaires à la multiplication cellulaire, la duplication du DNA en particulier, sont profondément bouleversés.

L'aflatoxine se comporte dans ces expériences non comme un poison mitotique mais comme un inhibiteur enzymatique. Parmi les perturbations que nous observons, celles qui touchent les RNA nucléaires dont certains types continuent à être synthétisés préférentiellement nous semblent remarquables, car elles sont susceptibles d'expliquer qu'une intoxication chronique aboutisse à une déviation cellulaire conduisant au cancer. Nous reviendrons sur ces faits.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle O. Fichot et de M. R. Guerry.

(2) E. Le Breton et J. Boy, *Abstr. 5e Int. Congress of Nutrition*, 1960, Washington, p. 78.

(3) M. C. LANCASTER, F. P. JENKINS et J. MC PHILP, *Nature*, 192, nº 4807, 1961, p. 1095.

(4) K. SARGEANT, ANN. SHERIDAN, J. O'KELLY et R. B. A. CARNAGHAN, *Nature*, 192, nº 4807, 1961, p. 1096.

(5) B. F. NESBITT, J. O'KELLY, K. SARGEANT et ANN. SHERIDAN, *Nature*, 195, nº 4846, 1962, p. 1062.

(6) E. LE BRETON, C. FRAYSSINET et J. BOY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 784.

(7) F. DICKENS et H. E. H. JONES, *Brit. J. Canc.*, 17, 1964, p. 691.

(8) J. M. BARNES et W. H. BUTLER, *Nature*, 202, nº 4936, 1964, p. 1016.

(9) C. FRAYSSINET, *Thèse de doctorat ès sciences*, Paris, 1962.

(10) G. M. HIGGINS et R. M. ANDERSON, *Arch. path.*, 12, 1931, p. 186.

(11) G. SCHMIDT et S. J. THANNHAUSER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1935, p. 83.

(12) J. CHAUVEAU, Y. MOULE et CH. ROUILLER, *Exptl. Cell. Research.*, 11, 1956, p. 317.

(13) G. GUIDICE et G. D. NOVELLI, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 12, 1963, p. 493.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse,*
B. P. nº 8, *Villejuif, Seine.*)

GÉNÉTIQUE HUMAINE. — *Possibilités de quatre gènes principaux :* Gm(*a*), Gm(*b*), Gm(*ax*), Gm(*ab*) *dans les populations caucasoïdes*. Note (*) de

MM. **Jacques Ruffie**, **Pierre Fernet** et Mme **Madeleine Durrieu-Varsi**,

transmise par M. Albert Vandel

Jusqu'ici, les études génétiques du système Gm effectuées dans les populations caucasoïdes ont utilisé l'hypothèse de trois gènes allélomorphes codominants : Gm(*a*), Gm(*b*) et Gm(*ax*) conditionnant chacun la présence des facteurs de même nom. La présence de ces gènes a pu être confirmée par l'étude statistique des résultats. Cependant, malgré l'amélioration des techniques sérologiques d'identification des facteurs Gm, il n'a jamais été possible de faire coïncider exactement les nombres calculés à partir des fréquences géniques et les nombres observés. Naturellement, les valeurs du χ^2 rendent compte de cette imperfection et il nous est apparu souhaitable d'appliquer aux populations caucasoïdes l'hypothèse des quatre gènes Gm(*a*), Gm(*b*), Gm(*ax*) et Gm(*ab*) qui sont habituellement considérés comme l'apanage des populations métissées et permettent d'obtenir de très bons résultats, dans l'étude des populations sahariennes, libanaises et indiennes.

Pour le calcul des fréquences géniques, nous avons utilisé les équations proposées par Steinberg et coll., formules déduites de l'application de la méthode du maximum de vraisemblance; elles ont en outre l'avantage d'être très simples et d'emploi aisé. Nous avons appliqué ces formules à quatre échantillons de populations blanches d'inégale grandeur : des populations de la région toulousaine, des populations des Pyrénées orientales, des populations du Béarn et des populations de Bretagne. Pour chaque échantillon, nous avons comparé par le test du χ^2 les nombres obtenus dans l'hypothèse des trois gènes et celle des quatre gènes.

Tableau I.

	x_3.	x_4.	y_3.	y_4.	z_3.	z_4.	t.
Béarn................	0,2755	0,1414	0,6300	0,6000	0,0945	0,0945	0,1641
Bretagne............	0,1970	0,1414	0,7150	0,7000	0,0880	0,0880	0,0706
Roussillon (plaine)...	0,2490	0,2483	0,6921	0,6898	0,0589	0,0589	0,0030
(Roussillon montagne).	0,1773	0,1300	0,7386	0,6311	0,0841	0,0841	0,1548
Région toulousaine....	0,2412	0,2211	0,6730	0,6654	0,0858	0,0858	0,0277

x_3 : x calculé dans l'hypothèse des trois gènes.
x_4 : x calculé dans l'hypothèse des quatre gènes.
Même notation pour y et z.

TABLEAU II.

		$a+b-x-$.	$a-b+x-$.	$a+b+x-$.	$a+b-x+$.	$a+b+x+$.	χ^2.
				Béarn.			
Fréquences.	Obs....	1	18	20	4	7	-
	Calc. 3...	3,8	19,8	17,4	3,0	6,0	3,12
	Calc. 4...	1	18	22	1,8	7,2	2,88
				Bretagne.			
Fréquences.	Obs....	2	49	32	4	13	-
	Calc. 3...	3,9	51,1	28,2	4,2	12,6	1,55
	Calc. 4...	2	49	32,2	3,3	13,5	0,17
				Roussillon (plaine).			
Fréquences.	Obs....	27	208	152	13	37	-
	Calc. 3...	27,0	209,3	150,6	14,3	35,6	0,19
	Calc. 4...	27	208	152,1	14,2	35,6	0,15
				Roussillon (montagne).			
Fréquences.	Obs....	2	50	47	4	15	-
	Calc. 3...	3,7	64,3	30,9	4,3	14,6	12,38
	Calc. 4...	2	50	50	3,4	15,6	0,31
				Région toulousaine.			
Fréquences.	Obs....	50	453	352	49	119	-
	Calc. 3...	60	463	332	50	118	3,12
	Calc. 4...	50	453	352	46	122	0,27

$\nu = 4$; χ^2 des tables à 5 % = 9,49; χ^2 des tables à 1 % = 13,28.

La simple considération du tableau précédent permet de constater une amélioration très nette du test du χ^2 lorsqu'on utilise l'hypothèse des quatre gènes.

Conclusion. — Il est donc hautement probable que les populations caucasoïdes possèdent les quatre gènes principaux que nous venons de citer. Cette hypothèse aurait l'avantage de tendre à une unification des gènes du système Gm qui permettrait de rendre compte en même temps dans les populations blanches et dans les populations métissées d'une grande partie des faits observés. Cette hypothèse, déjà soulevée au V[e] Congrès national de Transfusion sanguine par M. Ropartz et coll. (1) semblerait donc devoir être retenue.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) C. ROPARTZ, P. Y. ROUSSEAU et L. RIVAT, Communication au V[e] *Congrès de Transfusion sanguine de Montpellier*, juillet 1964 (sous presse).

(2) A. G. STEINBERG, R. STAUFFER, B. S. BLUMBERG et H. FUDENBERG, *Amer. J. Human Genetics*, 13, n° 2, 1961.

(3) G. H. VOS, R. L. KIRK et A. G. STEINBERG, *Amer. J. Human Genetics*, 15, n° 1, 1963.

(4) C. ROPARTZ, P. Y. ROUSSEAU, L. RIVAT, *Revue française d'Études cliniques et biologiques*, 8, n° 5, 1963, p. 465.

(*Laboratoire des Groupes sériques du Centre d'Hémotypologie du C. N. R. S., Toulouse.*)

TÉRATOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La genèse de la phocomélie : altérations observées dans les bourgeons de membres d'embryons de Poulet traités par l' « ypérite azotée ».* Note (*) de Mlle **Berthe Salzgeber**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'« ypérite azotée », en solution aqueuse, déposée sur l'embryon de Poulet, âgé de 3 à 4 jours, détermine l'apparition de malformations des membres antérieurs et postérieurs. 62 % des embryons autopsiés après le 12e jour de l'incubation, sont phocomèles. L'examen histologique des bourgeons de membres, prélevés à différents stades du développement (entre 17 et 120 h après le traitement), révèle une action élective de l'« ypérite azotée » sur les structures mésodermiques du bourgeon de membre.

Des recherches antérieures ont montré que l' « ypérite azotée », administrée au jeune embryon de Poulet, à différents stades de son développement (stades 3 à 4 jours, stades 17 à 21 de Hamburger et Hamilton) exerce une action élective sur les ébauches de membres. 90 % des embryons, autopsiés après le 10e jour de l'incubation, présentent des malformations de membres; la plus caractéristique et la plus fréquente de ces malformations est la phocomélie. La partie distale du membre, la palette, a continué son développement, les parties intermédiaires ont presque complètement disparu.

Quels sont les premiers signes de dégénérescence de l'ébauche ? A quel moment et dans quelles parties du membre apparaissent-ils ? Comment évoluent les jeunes bourgeons de membres dans les heures qui suivent le traitement ?

L'étude histologique des ébauches de membres, effectuée quelques heures ou plusieurs jours après le traitement apporte des précisions sur le mode d'altération du membre et la sensibilité différentielle des territoires du membre envers la substance toxique.

Durant les premières heures qui suivent l'intervention, l'ébauche s'accroît. Des lésions, d'abord discrètes, apparaissent 20 à 24 h après le traitement. Ce sont principalement des anomalies du système circulatoire : petites hémorragies localisées à la base ou au centre du bourgeon. L'ectoderme sain a l'aspect d'une frange transparente qui se détache nettement du mésenchyme sous-jacent. Au cours du développement, les hémorragies persistent ou disparaissent. Dans la plupart des cas, l'amas sanguin reste localisé et n'atteint qu'une partie du bourgeon. La croissance de l'ébauche est ralentie. Dans les cas les plus accentués, les hémorragies s'étendent à toute l'ébauche et 40 à 48 h après le traitement, on observe de volumineuses ampoules contenant du sang. La dégénérescence du bourgeon alaire ou pédieux n'est pas toujours liée à la présence d'une plage hémorragique. Dans tous les cas, la croissance des bourgeons

est partiellement inhibée. Ultérieurement, seule la partie distale continue de croître presque normalement.

L'examen histologique des membres d'embryons soumis à l'action de l' « ypérite azotée » confirme les observations morphologiques. Rappelons qu'au stade de l'expérience, stades 18, 19 ou 20 de Hamburger et Hamilton, le bourgeon de membre se compose de deux régions bien distinctes : le mésenchyme, tissu de structure dense, est recouvert d'un épiderme constitué d'une assise de cellules. Une membrane basale sépare les deux territoires. L'ectoderme s'épaissit dans la zone marginale pour former une crête apicale dont le rôle dans la morphogenèse du membre a été démontré par J. W. Saunders (1948). Cet auteur a également étudié l'évolution de l'ébauche alaire pendant les premiers stades du développement (stades 15 à 23 de H. et H.). A 4 jours, la partie axiale du bourgeon est entourée d'éléments sanguins. Il s'agit de la première condensation du mésenchyme à partir de laquelle se forme le futur cartilage. Le membre s'allonge. A 5 jours, on distingue nettement la condensation préchondrale et à 7 jours, des amas cartilagineux, ébauches des futures pièces squelettiques, sont en place.

Les membres des embryons soumis à l'« ypérite » présentent de graves altérations. 17 h après le traitement, alors qu'on ne peut déceler aucune anomalie morphologique, l'étude histologique révèle des nécroses dans le mésoderme.

La structure compacte du mésenchyme central à petits noyaux fait place à un tissu de structure vacuolaire à gros noyaux. On observe des dégénérescences nucléaires, pycnoses et caryolyses; les altérations chromosomiques sont fréquentes. Dans la plupart des cas, l'ectoderme n'adhère pas de manière intime au mésoderme. Les éléments sanguins sont irrégulièrement répartis dans le tissu. 40 h après le traitement, on note une désorganisation importante de la structure du bourgeon de membre, caractérisée par l'absence de condensation du mésenchyme dans la zone centrale, la présence de lacunes, de vacuoles et de noyaux pycnotiques.

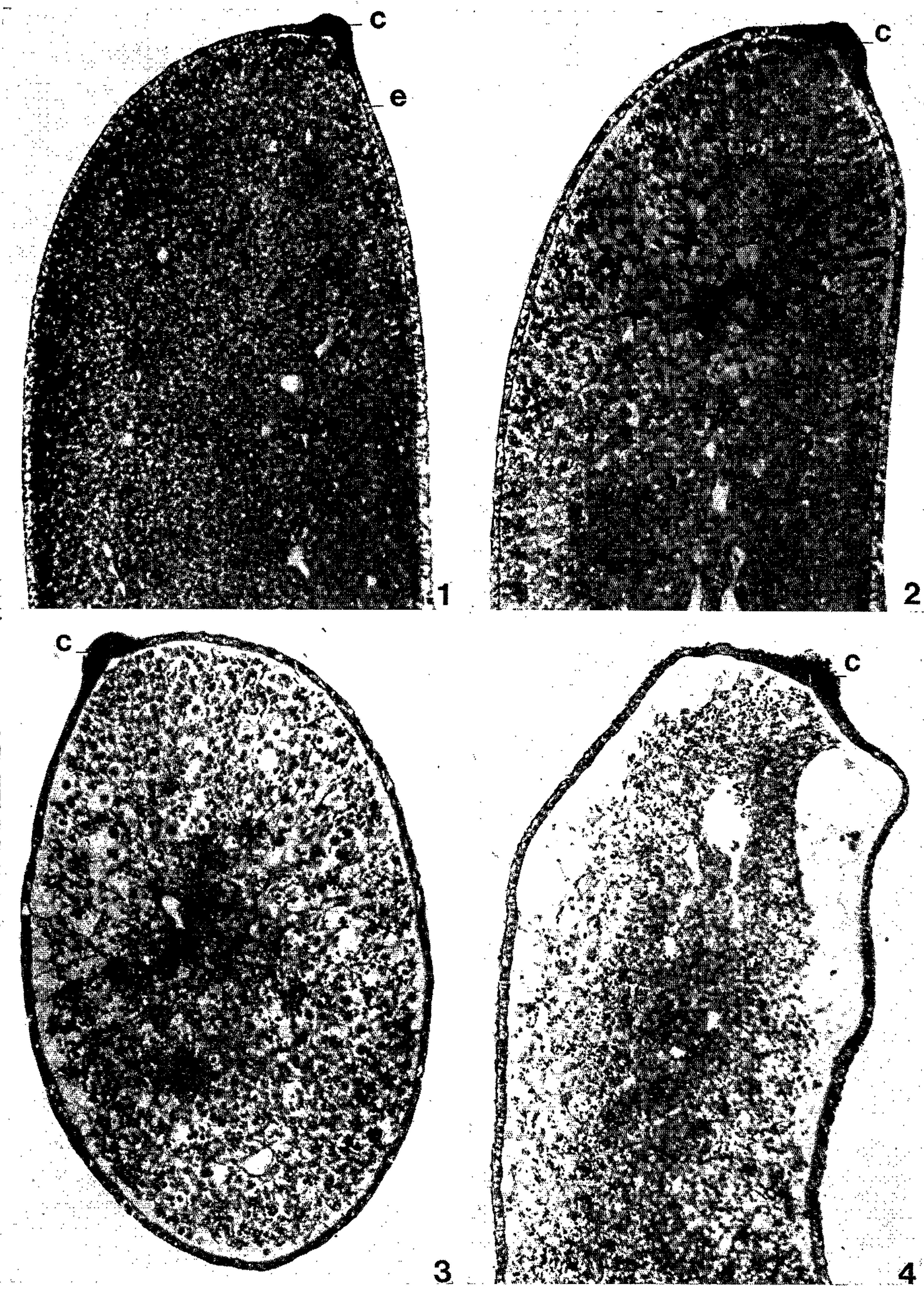
Explication des Figures.

Fig. 1. — Section d'un bourgeon d'aile normal. Embryon au stade de 89 h. Tissu d'aspect dense; noyaux petits. Début de condensation des cellules, au centre du bourgeon. *c*, cape apicale; *e*, épiderme. (G × 144.)

Fig. 2. — Section d'un bourgeon d'aile d'un embryon âgé de 89 h. Traitement par l'ypérite azotée au stade de 72 h (stade 18 de H. et H.) et fixation 17 h après le traitement. La structure de l'ébauche est moins dense que celle de l'ébauche témoin (*fig.* 1). Noyaux hypertrophiés. (G × 144.)

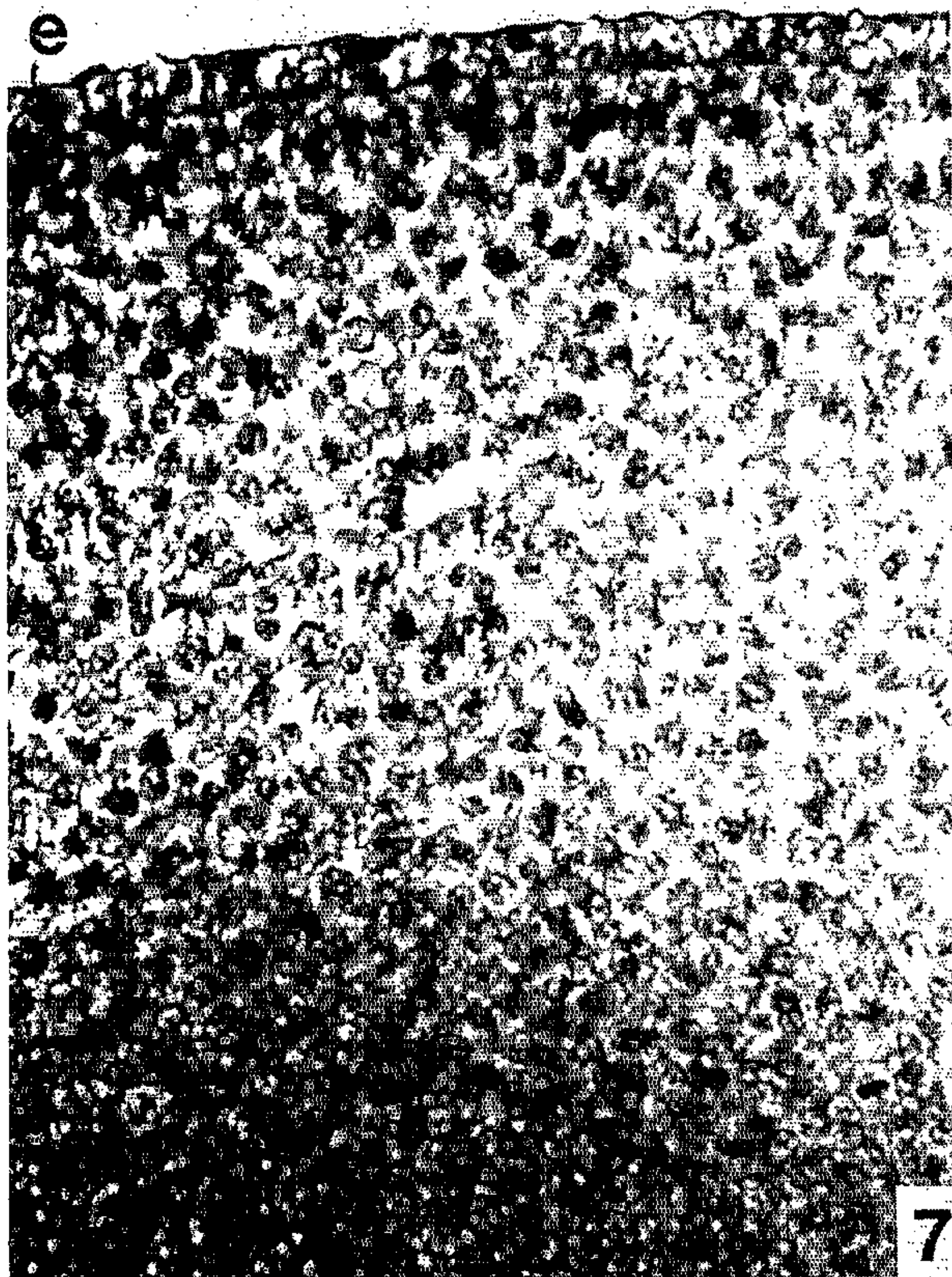
Fig. 3. — Bourgeon de patte d'un embryon âgé de 94 h. Fixation 22 h après le traitement par l'« ypérite azotée ». Noyaux pycnotiques, hypertrophiés ou aberrants. Présence de lacunes. La cape apicale est présente. (G × 132.)

Fig. 4. — Bourgeon d'aile fixé 42 h après le traitement. Altérations profondes des tissus, nécroses et lacunes. L'ectoderme est conservé; la crête apicale présente quelques cellules en dégénérescence. (G × 140.)


c
e
1
c
2
c
3
c
4


c
5


c
6


e
7

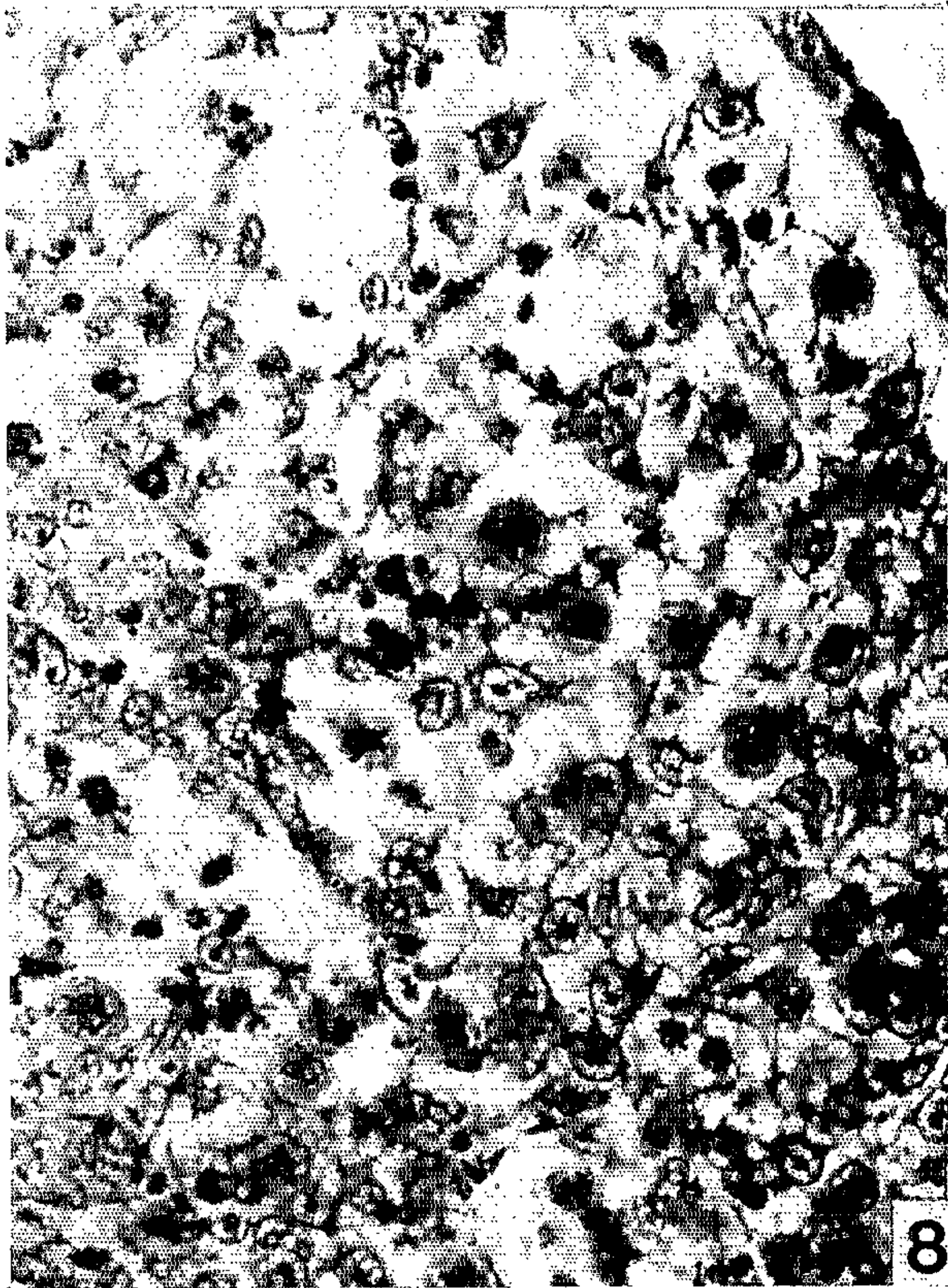

8

Fig. 5. — Fragment d'un bourgeon d'aile d'un embryon témoin âgé de 89 h. Détail de la figure 1. Structure dense et noyaux petits. (G × 450.)

Fig. 6. — Fragment d'un bourgeon d'aile d'un embryon âgé de 89 h. Détail de la figure 2. Structure lâche, hypertrophie des noyaux. La cape apicale (*c*) est bien conservée. (G × 450.)

Fig. 7. — Fragment d'un bourgeon de membre d'un embryon âgé de 4 jours et demi. Condensation cellulaire (précartilage) au centre du bourgeon. *e*, épiderme. (G × 450.)

Fig. 8. — Fragment d'un bourgeon de membre d'un embryon âgé de 4 jours et demi, il avait été traité par l'« ypérite azotée » au stade de 3 jours. Structure lacunaire. Présence de noyaux aberrants et hypertrophiés. (G × 450.)

Si le membre est très altéré, des amas de tissus mésodermiques dégénèrent. De vastes cavités contenant des éléments cellulaires isolés remplacent ces tissus dégénérés. Dans d'autres cas, on aperçoit une importante infiltration sanguine. La présence de lacunes sanguines atteste que la paroi des vaisseaux, d'origine mésodermique, a été gravement endommagée par le traitement.

Les membres, fixés 5 ou 6 jours après le traitement, ne présentent plus de zones de nécrose. Des formations précartilagineuses et cartilagineuses apparaissent, mais leur développement est toujours retardé. Certains éléments du squelette sont à l'état de cartilage dans le membre témoin, alors que ces éléments sont au stade de précartilage dans le membre traité. Le nombre de pièces cartilagineuses est en outre réduit, les pièces qui subsistent sont de petite taille.

Dans tous les cas, et quelle que soit l'intensité des effets observés, l'ectoderme persiste. La crête apicale est toujours présente. Elle ne montre de signes de nécrose que dans les cas de membres très altérés.

Ces recherches mettent en évidence l'action élective de l'« ypérite azotée » sur les structures mésodermiques du jeune bourgeon de membre. L'évolution du territoire mésodermique est gravement perturbée alors que l'ectoderme et sa crête apicale sont conservés.

Ces résultats font penser que l'épaississement ectodermique marginal continue d'exercer son activité. On sait, en effet, d'après les travaux de J. W. Saunders (1948)[1] de E. Zwilling (1955), de A. Hampé (1959), que la crête apicale est responsable de la croissance du bourgeon. Or le membre continue de croître après action de l'« ypérite azotée ». Cette croissance est néanmoins limitée : les parties distales se développent, mais le zeugopode n'évolue pas. Il est probable que le tissu mésodermique, trop altéré ne peut fournir suffisamment de matériel pour répondre à l'activité inductrice de la calotte épidermique.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) J. W. Saunders, *J. exp. Zool.*, 108, 1948, p. 363.
(2) E. Zwilling, *J. exp. Zool.*, 128, 1955, p. 423.
(3) A. Hampé, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 48, 1959, p. 345.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Action des rayons X sur la teneur en coenzyme I et sur l'activité de la coenzyme I-glycohydrolase chez le cœur embryonnaire du Poulet en culture organotypique.* Note de MM. **Georges Le Douarin** et **Jean-Michel Kirrmann**, présentée par M. Étienne Wolff.

La teneur en coenzyme I (NAD) du cœur embryonnaire de Poulet est diminuée de 25 % 10 mn après une irradiation de 30 000 r. Cet effet peut être attribué à une libération dans le cytoplasme d'une partie de la NADase du noyau, par suite d'une modification de perméabilité de la membrane nucléaire.

Les rayons X employés à dose léthale n'ont en général que peu d'effets sur les activités enzymatiques *in vivo*. Divers auteurs ont remarqué que certains cofacteurs pouvaient être plus radiosensibles, notamment les nucléotides aldényliques (1). D'autre part, Bacq et Alexander (2) ont émis l'hypothèse selon laquelle les radiations ionisantes pourraient favoriser la libération d'enzymes liées, par modification de perméabilité de membranes intracellulaires. La méthode de culture organotypique de Wolff et Haffen (3) nous a permis de mettre en évidence certains effets des rayons X sur la physiologie et le métabolisme d'organes embryonnaires [(4), (5), (6)]. Nous avons alors entrepris l'étude de l'action des rayons X sur la teneur en coenzyme I (nicotinamide adénine dinucléotide : NAD) du cœur embryonnaire de Poulet cultivé *in vitro*.

1. Matériel et méthodes. — Les dosages de NAD ont été effectués sur le cœur embryonnaire de Poulet de 13 jours d'incubation, selon la méthode de Colowick, Kaplan et Ciotti (7). Cette méthode utilise la réaction d'addition de Meyerhof entre le cyanure et certains dérivés de la nicotinamide dont le NAD et le NADP. La quantité de complexe ainsi formé est dosée par spectrophotométrie (325 mμ). Les explants sont broyés à froid dans une solution d'acide trichloracétique à 5 % et, après centrifugation, le surnageant est traité par le cyanure de potassium à la concentration molaire.

Nous avons vérifié, par la méthode enzymatique utilisant l'alcool-déshydrogénase de levure, que dans nos extraits, et avec les techniques de dosage utilisées, le NAD représente environ 95 % des substances complexables par le cyanure.

2. Action des rayons X sur la teneur en NAD. — *a. Teneur en NAD du cœur embryonnaire en culture organotypique.* — Nous avons établi dans une série expérimentale témoin la teneur en NAD du cœur embryonnaire au moment de l'explantation et l'évolution de cette teneur au cours des deux premières heures de culture sur le milieu standard de Wolff et Haffen. La teneur en NAD des organes témoins ne présente pas de variations significatives au cours de cette période, elle se situe au voisinage de 0,015 μM de NAD par cœur.

b. Évolution de la teneur en NAD après une irradiation de 30 000 r. — Les organes ont été irradiés à l'aide d'un appareil Picker X-rays à anode de tungstène, fonctionnant à feu nu sous une tension de 60 kV et à une intensité de 15 mA. Le débit étant de 1500 r/mn, le temps d'irradiation est de 20 mn. Les organes sont irradiés à la dose de 30 000 r immédiatement après l'explantation. Les dosages de NAD ont été effectués à différents temps après l'irradiation. Le tableau I indique les valeurs numériques obtenues.

TABLEAU I.

Influence d'une irradiation de 30 000 r *sur la teneur en NAD du cœur embryonnaire. Chaque mesure est une moyenne portant sur* 10 *cœurs.*

Temps de culture après l'irradiation (mn).	Nombre de mesures.		Valeurs moyennes (μM de NAD par cœur).	
	Témoins.	Irradiés.	Témoins.	Irradiés.
0	3	5	0,015	1,013 (— 13 %)
10	3	3	0,016	0,012 (— 25 »)
30	5	5	0,014	0,010 (— 28 »)
60	4	6	0,014	0,010 (— 28 »)
120	3	5	0,015	0,011 (— 27 »)

Il apparaît que la teneur des explants en NAD diminue immédiatement après une irradiation de 30 000 r. L'effet atteint un maximum très rapidement après la fin de l'irradiation, puis le taux de NAD se maintient à environ 70 % de la valeur normale pendant 2 h. L'évolution ultérieure n'a pas encore été étudiée.

La diminution de la teneur en NAD après irradiation n'est pas due à un effet direct des rayonnements sur cette substance. En effet, nous avons vérifié qu'une dose de 30 000 r de rayons X n'a aucun effet sur le NAD en solution aqueuse à 10 mg/l.

Plusieurs mécanismes peuvent rendre compte de la diminution de la teneur en NAD des cellules irradiées. Nous avons éprouvé, en tenant compte de l'hypothèse de Bacq et Alexander, l'activité de la NAD-glycohydrolase (NADase) dans deux fractions cellulaires. Ces dernières ont été définies de la façon suivante : les organes sont broyés dans un microbroyeur en verre (2 ml de saccharose 0,25 M dans du tampon phosphate pH 7,4 pour 10 cœurs). Après centrifugation légère (700 *g* pendant 5 mn) le surnageant constitue la « fraction cytoplasmique ». Le culot est repris dans 2 ml du même tampon que précédemment et homogénéisé dans un broyeur à couteaux. Après une forte centrifugation (20 000 *g* pendant 10 mn) le surnageant constitue la « fraction nucléaire ». Le contrôle histologique a montré que la « fraction cytoplasmique » ne contenait pratiquement pas de noyaux, et que les noyaux du culot remis en suspension étaient en bon état avant l'homogénéisation. Toutefois, la « fraction nucléaire » reste contaminée par les éléments cytoplasmiques présents dans le premier culot de centrifugation.

L'évaluation de l'activité NADasique dans les deux fractions a été effectuée par la méthode de Kaplan, Colowick et Nason ([8]), qui consiste à doser par la méthode au cyanure la quantité de NAD disparue dans une solution titrée après action de la fraction à étudier. Le temps d'incubation de la réaction enzymatique a été de 90 mn.

Les cœurs ont reçu la même irradiation que dans la série expérimentale précédente et l'activité enzymatique a été évaluée 1 h après l'irradiation, c'est-à-dire lorsque l'effet sur la teneur en NAD a atteint son maximum.

Pour l'expression des résultats nous avons choisi de rapporter l'activité de la NADase des différentes fractions à la densité optique à 260 mμ de chaque fraction. Dans le tableau II, qui résume les résultats obtenus, l'activité enzymatique est donnée en unités d'enzyme pour une absorption de 0,1 à 260 mμ.

TABLEAU II.

Activité de la NADase dans les fractions « cytoplasmique » et « nucléaire » de cœurs embryonnaires témoins et irradiés (30 000 r). *Chaque valeur est une moyenne portant sur* 30 *à* 50 *cœurs.*

	Fraction cytoplasmique.	Fraction nucléaire.
Témoins	0,217	0,544
Irradiés	0,239 (+ 10 %)	0,477 (— 12 %)

Ces résultats indiquent une légère augmentation d'activité de la NADase dans la fraction cytoplasmique après irradiation, tandis que la fraction nucléaire présente au contraire une diminution de cette activité. Les différences observées par rapport aux témoins sont assez faibles, ce qui est compatible avec les résultats obtenus en ce qui concerne la teneur en NAD des organes après irradiation.

Conclusions. — La diminution de la teneur en NAD du cœur embryonnaire de Poulet observée immédiatement après une irradiation de 30 000 r peut être interprétée comme résultant de la libération dans le cytoplasme d'une partie de la NADase nucléaire. Il semble donc que la perméabilité de la membrane nucléaire soit modifiée par les rayons X. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de Bacq et Alexander selon laquelle les rayons X peuvent provoquer la libération d'enzymes liés par des modifications de perméabilité membranaire.

([1]) J. F. Scaife, *Canadian J. Biochem. Physiol.*, 41, 1963, p. 1469-1481.
([2]) Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de radiobiologie*, Masson, Paris, 1955.
([3]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
([4]) G. Le Douarin, *Bull. Biol.*, 97, 1963, p. 643-759.
([5]) J.-M. Kirrmann et G. Le Douarin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3235.
([6]) G. Le Douarin et J.-M. Kirrmann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2917.
([7]) S. P. Colowick, N. O. Kaplan et M. M. Ciotti, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 447-459.
([8]) N. O. Kaplan, S. P. Colowick et A. Nason, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 473.

(Laboratoire d'Embryologie du Collège de France et du C. N. R. S.)

VIROLOGIE. — *Mise en évidence du virus de la dégénérescence infectieuse par test sérologique et observation des particules caractéristiques dans des extraits de feuilles de vigne malades.* Note (*) de M. **André Vuittenez**, Mlle **Marie-Claire Munck** et M. **Jean Kuszala**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le broyage au sein d'une solution nicotinée de tissus de vignes atteintes de dégénérescence infectieuse a été utilisé pour transmettre mécaniquement le virus à certaines plantes test herbacées, notamment aux Chénopodes [(1), (2)]. Chez *Chenopodium quinoa*, le virus atteint une concentration suffisante pour être isolé par les méthodes de purification mises au point pour le virus du « ringspot » du Tabac (Steere, 1956). Les extraits obtenus montrent au microscope électronique les particules parasphériques de la nucléoprotéine virus (diamètre moyen : 21 mμ, mesurées sur préparations effectuées par la méthode phosphotungstique). Injectés au lapin, les extraits de virus permettent également d'obtenir des immunsérums, réagissant par un précipité spécifique en présence du virus de la dégénérescence infectieuse. Les tests par la méthode d'Ouchterlony sont réalisables avec le virus purifié avec ou avec du jus brut de *Chenopodium quinoa*, pendant la période où la concentration du virus est suffisamment élevée (3).

Dans la présente Note, nous établissons pour la première fois la possibilité de préserver le virus dans le broyat de tissus de vigne, pendant une durée assez longue pour permettre sa purification, puis sa mise en évidence par sérologie et par examen des particules caractéristiques au microscope électronique.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. B et C. — Test de précipitation en milieu gélosé (méthode d'Ouchterlony) entre des extraits concentrés de vignes et un immunsérum du virus de la dégénérescence infectieuse :

Réservoirs centraux : antisérum D. I. n° 23, préparé de *C. quinoa*, dilution 1/16.

Réservoirs latéraux : extraits concentrés de feuilles de vignes (*de haut en bas* respectivement ×10, ×7,5, ×5, ×2,5).

B, à droite *Vitis Coignetiæ* infecté D. I.; à gauche *Vitis Vinifera* (Chardonnay) infecté D. I.

C, à droite *Vitis Vinifera* (Traminer) infecté D. I.; à gauche *Vitis Rupestris*, non infecté.

Fig. A. — Spécificité de la réaction sérologique :

Réservoirs centraux : immunsérum D. I. n° 23, dilution 1/16.

Réservoirs latéraux : extraits concentrés (×10 fois) de feuilles de vignes, dont trois sont atteintes de D. I. (arcs de précipitation), les autres atteintes d'enroulement (pas de réaction).

Fig. D. — Test de précipitation entre un extrait concentré de vigne atteinte de D. I. (réservoirs centraux) et deux immunsérums du virus (réservoirs latéraux).

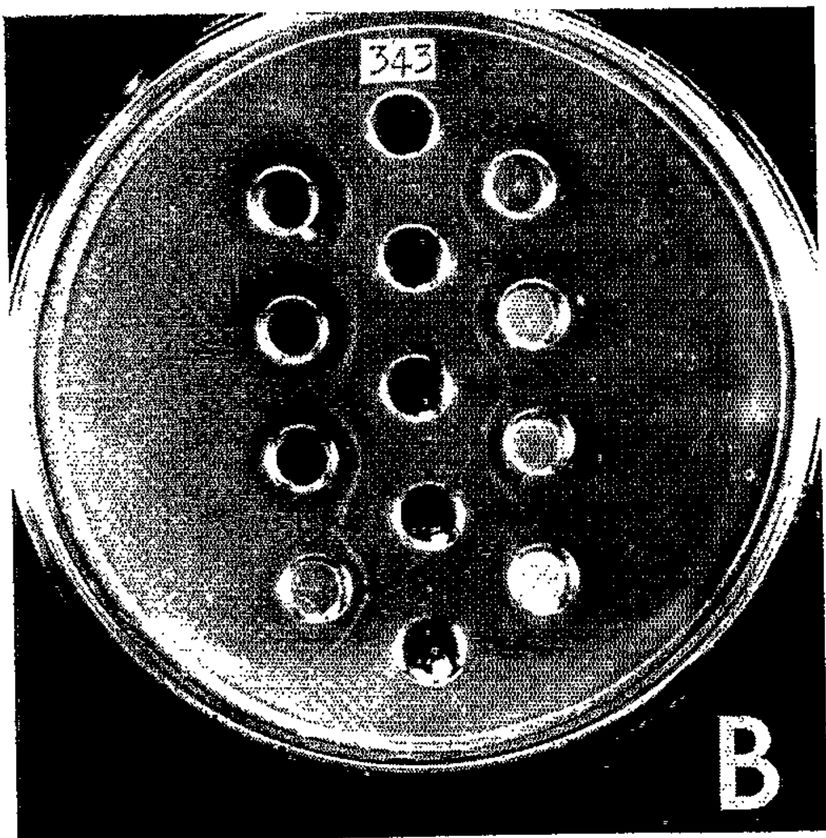
A droite : immunsérum n° 23 préparé à partir de *C. quinoa* infecté (*de haut en bas* dilutions 1/16, 1/32, 1/64, 1/128).

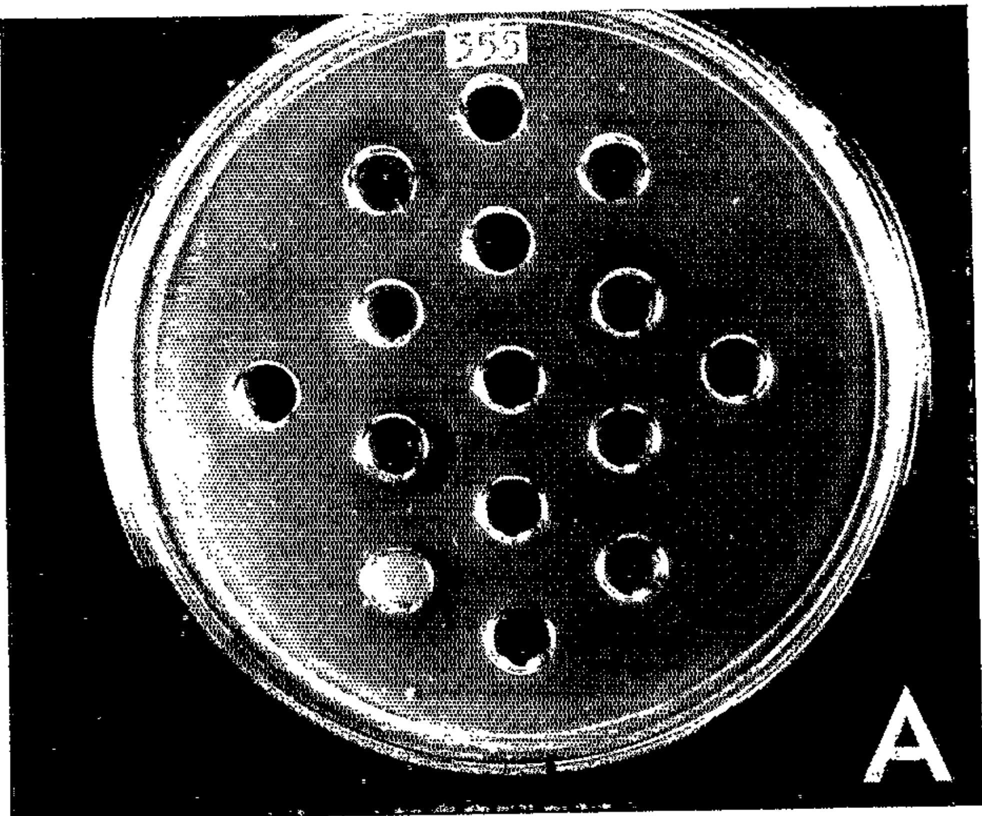
A gauche : immunsérum n° 40 préparé à partir de *vigne* atteinte de D. I. (*de haut en bas* dilutions 1/2, 1/4, 1/8, 1/16).

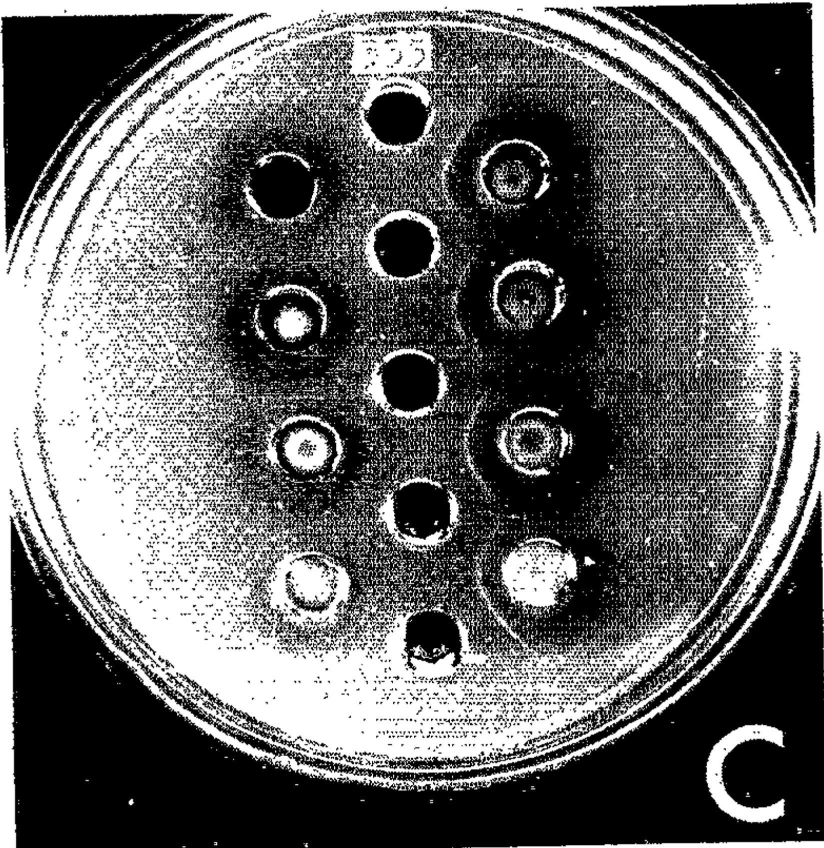
(Photos A. Vuittenez.)

Fig. E. — Particules du virus de la D. I. dans un microfloculat sérologique, obtenu par réaction en tube entre un immunsérum du virus et un extrait de vigne malade (purifié par traitement au butanol-chloroforme et deux cycles d'ultracentrifugation).

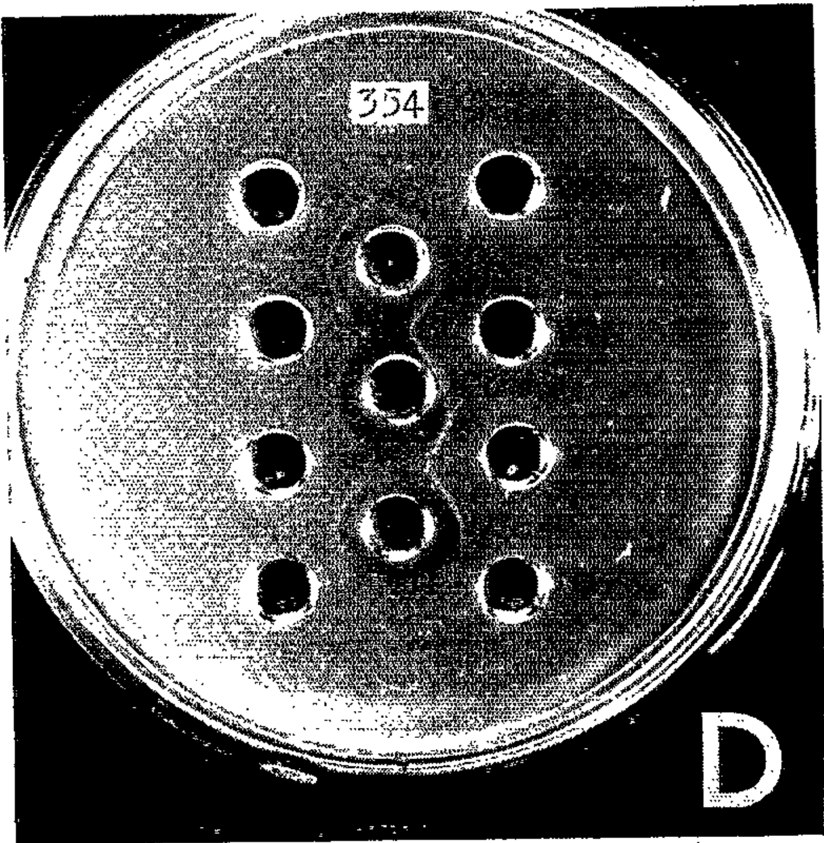
Cliché électronique : Mme E. Michon (coloration phosphotungstique), service de microscopie électronique de la Station Centrale de Pathologie végétale, Versailles.


343
B


A


C


0,1 μ
E


354
D

Les feuilles ou jeunes pousses de vignes, atteintes de dégénérescence infectieuse, cultivées en plein air ou en serre et présentant ou non les symptômes caractéristiques de panachure, mosaïque ou malformations en palmettes, sont homogénéisées au broyeur à hélice pendant 3 mn à 40 000 tours, au sein d'une solution d'extraction nicotinée (phosphate disodique 0,2 M + acide ascorbique 0,1 M ajusté d'abord à pH8 par NaOH, puis additionné de 2,5 % de nicotine base). Pour chaque gramme de feuilles, on emploie 4 ml de solution d'extraction. Le jus exprimé (pH voisin de 8) est sommairement clarifié (25 mn à 16 000 g) puis soumis à une ultracentrifugation de 2 h à 78 000 g. Le culot est repris par agitation dans un volume d'eau distillée égal à 1/10 de la masse de tissu de vigne origine. Après contact d'une nuit, une centrifugation de 20 mn à 16 000 g, qui élimine la partie insoluble, fournit l'extrait brut de premier cycle (concentré × 10 fois). Celui-ci fortement coloré en vert serait impropre à une réaction sérologique par la méthode de précipitation en tubes, mais il convient parfaitement pour des tests en milieu gélifié, selon la méthode d'Ouchterlony

Résultats sérologiques. — En présence d'immunsérums du virus de la dégénérescence infectieuse (préparés antérieurement à partir de virus extrait de *C. quinoa*), les extraits bruts de vignes infectées par les différentes formes de D. I. réagissent par formations d'arcs de précipité caractéristiques (*fig.* A, B, C, D), exactement semblables à ceux obtenus avec les extraits de virus issus de Chénopode infecté. Les extraits de vignes normales ou de vignes atteintes par un autre virus distinct de la D. I. (enroulement), ne donnent aucun arc de précipité spécifique, ni aucun arc antiprotéines normales, lorsque l'immunsérum est suffisamment dilué.

Cette méthode de test, appliquée à l'étude des variations de la concentration du virus de la D. I. chez différents *Vitis*, inoculés précédemment par greffage, montre qu'une concentration de 5 à 10 fois (souvent moindre) de l'extrait de Vigne est suffisante pour donner un diagnostic sensible, pendant toute la période de croissance active des pousses de la vigne (avril à juillet).

Les extraits concentrés de vigne malade peuvent aussi être injectés au lapin, en vue de l'obtention d'immunsérums, à condition de procéder préalablement à plusieurs cycles d'ultracentrifugation pour éliminer les traces de nicotine, très toxique, restant dans les premiers culots. Après trois injections, un immunsérum ainsi préparé réagissait jusqu'à un titre de 1/16 (*fig.* D).

Mise en évidence des particules du virus au microscope électronique. — Les extraits de feuilles de vigne obtenus par la seule ultracentrifugation sont trop épais pour permettre l'observation des particules du virus de la D. I. Un extrait concentré de premier cycle, obtenu comme indiqué plus haut, doit être clarifié par agitation (10-15 mn) en présence d'un

volume de butanol + un volume de chloroforme. Une courte centrifugation sépare la phase organique, un floculat protéique et la phase aqueuse contenant le virus. Cette dernière soutirée, clarifiée (centrifugation 30 mn à 25 000 g) est soumise à une ultracentrifugation de 1 h à 140 000 g. Le sédiment est repris dans un tampon phosphate 0,01 M correspondant au 1/100 de la masse de tissu de vigne origine. Après contact d'une nuit, la partie insoluble est éliminée par une courte centrifugation. Cet extrait de deuxième cycle est limpide, mais son examen direct au microscope électronique n'a rien révélé.

Selon une technique utilisée antérieurement par l'un de nous pour un autre virus parasphérique ([4]), on a cherché à mettre en évidence les particules du virus de la D. I. par examen de microfloculats obtenus par réaction en tubes entre l'extrait de deuxième cycle et un antisérum du virus. Un volume d'extrait additionné d'un volume d'immunsérum dilué au 1/16 est placé 1 h au bain-marie à 40°, puis maintenu une nuit à 4°. Après centrifugation à faible vitesse et élimination du surnageant, la fine pellicule sédimentée, représentant les microfloculats du virus et de l'anticorps, est reprise en suspension par broyage dans un minimum d'eau. Des gouttes de cette suspension, additionnée d'acide phosphotungstique à 1 % neutralisé par KOH, sont observées au microscope électronique (Service de microscopie électronique de la Station Centrale de Pathologie végétale de Versailles). Dans les points suffisamment transparents de la préparation, les floculats se montrent constitués de particules parasphériques du virus agglutinées en grand nombre (*fig.* E).

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) C. H. Cadman, B. D. Harrison et H. F. Dias, *Nature*, 187, n° 4737, 1960, p. 577.
([2]) A. Vuittenez, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 783.
([3]) A. Vuittenez, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, séance du 29 mai 1963, p. 795.
([4]) A. Vuittenez, *Virologie appliquée*, I. N. R. A., Versailles, n° 3, 1962, p. 15.

(*I. N. R. A., Station de Pathologie végétale de Colmar.*)

CANCÉROLOGIE. — *Résultats préliminaires sur la culture organotypique* in vitro *d'un seul clone cellulaire isolé à partir d'une tumeur à croissance ascitique.* Note de Mme **Marie-Françoise Sigot-Luizard** et M. **François Zajdela**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une méthode de culture sur « milieu conditionné » nous a permis d'obtenir une culture organoïde à partir d'un aggrégat de deux à quatre cellules, isolé d'une tumeur à croissance ascitique.

Dans une Note précédente, Ét. Wolff, F. Zajdela et M.-F. Sigot ont montré qu'un hépatome de rat à croissance ascitique s'adaptait très bien aux conditions de culture organotypique. Nous l'avons cultivé pendant 8 mois avec succès en le repiquant tous les 8 ou 10 jours. La tumeur prend une forme adénoïde ([1]). L'un de nous a effectué sur l'animal des essais de transmission de l'hépatome ascitique par inoculation d'un seul îlot cellulaire ([2]). Nous avons essayé de reproduire cette expérience *in vitro*. Nos premiers essais furent infructueux pour deux raisons apparentes : 1° nous utilisions, pour l'isolement du clone, le liquide de Tyrode comme liquide de dilution; 2° l'explant était cultivé au contact de fragments d'organes embryonnaires de Poulet. Or, l'explant cancéreux était constitué d'un nombre restreint de cellules (2) à (5), tandis que la quantité de matériel embryonnaire associée était considérable. Ces conditions

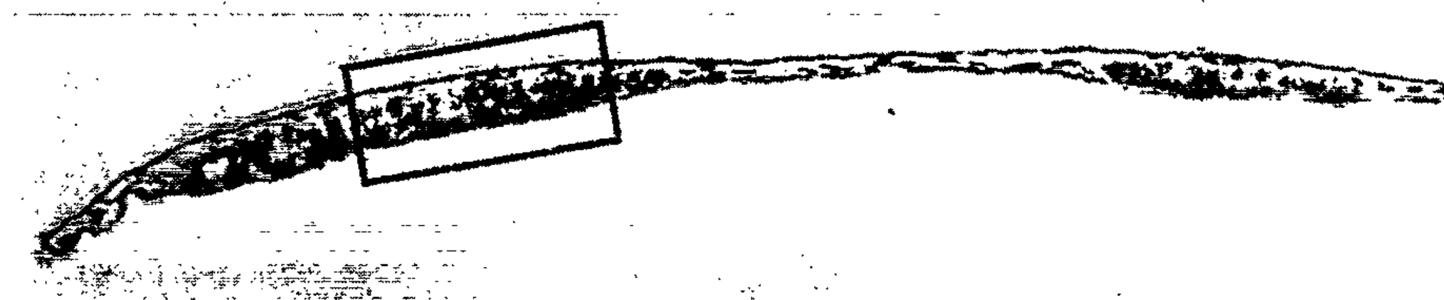


Fig. 1. — Aspect au petit grossissement d'une coupe histologique de culture organotypique à partir d'un seul clone cellulaire (trois cellules) d'hépatome ascitique. On remarque dans le repli de la membrane vitelline deux petites tumeurs adénoïdes (G × 168.)

étaient défavorables au point de vue technique et peut-être au point de vue physiologique. Nous avons ainsi été amenés à utiliser une technique de culture sur un milieu conditionné, tel que celui qui a été décrit par Ét. Wolff et Ém. Wolff ([3]).

a. Isolement du clone. — L'îlot est isolé de la façon suivante : Le liquide ascitique prélevé sur le rat est centrifugé 15 mn à 3 500 tours. Le surnageant sera utilisé comme milieu de dilution. Des gouttes d'ascite, diluées dans ce liquide, sont déposées sur une lame de verre. Une goutte ne conte-

nant qu'un seul îlot est repérée au microscope a contraste de phase. Elle est alors aspirée à l'aide d'une pipette extrêmement fine et déposée sur le milieu de culture.

b. Préparation du milieu conditionné. — Sur le milieu de culture constitué de 7 parties de gélose, 3 parties de jus d'embryon et 3 parties de sérum de Cheval, nous étalons la membrane vitelline de l'œuf de Poule non incubé. Quelques fragments de mésonéphros de 8 jours et demi sont déposés sur cette membrane. L'explant de mésonéphros est retiré après 3 jours de culture. La goutte contenant le clone de cellules tumorales est alors déposée sur la membrane. L'excès de liquide est éliminé à l'aide de petits morceaux de papier filtre. Nous rabattons ensuite la

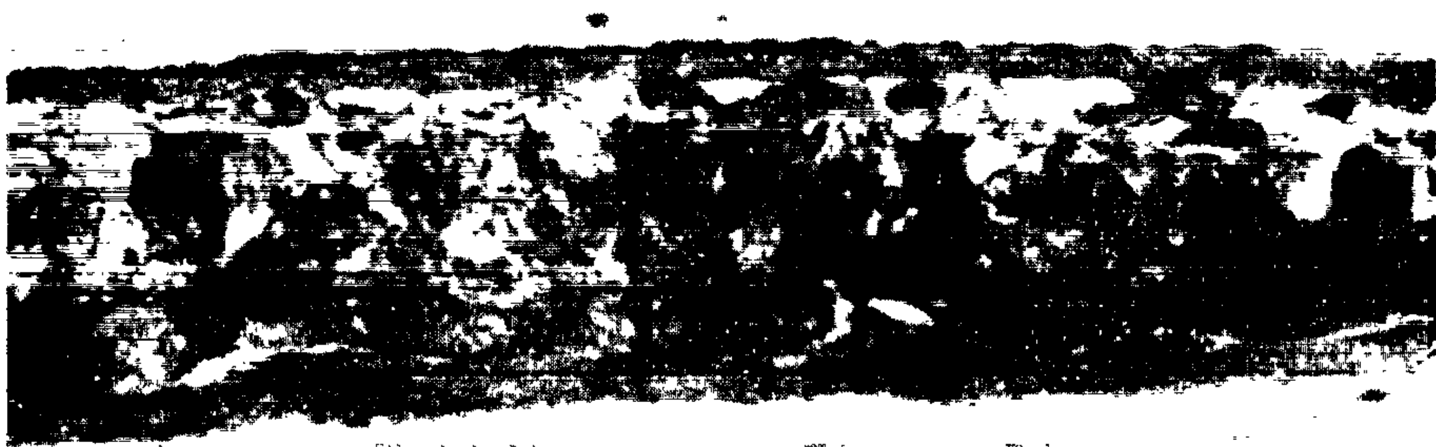


Fig. 2. — Microphotographie de la même coupe histologique à un grossissement plus important, montrant l'homogénéité cellulaire et nucléaire. (G × 1050.)

membrane afin de fournir un support aux cellules cancéreuses. Nous repérons alors l'îlot afin de nous assurer qu'il n'a pas été perdu au moment de l'explantation. Les cultures sont fixées après 5 jours d'incubation.

	Nombre	
Séries.	total de cultures.	de cultures positives.
I	6	5
II	6	4
III	8	7

Sur un total de 20 cultures, 16 ont été positives et les quatre cas négatifs correspondent aux cultures dont les îlots n'ont pas pu être repérés au moment de l'explantation. Il semble donc que ces quelques échecs soient principalement dus à la perte de l'îlot lors de la mise en culture.

L'examen histologique nous a révélé la présence de véritables petites tumeurs dans le repli de la membrane. Les noyaux des cellules tumorales

sont typiques, grands et clairs, avec des nucléoles caractéristiques. Ils sont tout à fait comparables aux noyaux de cultures faites à partir d'un plus grand nombre d'îlots. Cependant, par rapport à ce dernier type de culture où règne un grand polymorphisme cellulaire et nucléaire, les cellules d'origine monoclonale présentent une homogénéité nucléaire remarquable. L'explant tumoral montre une structure organoïde malgré l'absence de stroma.

Nous avons donc réussi à mettre au point une technique permettant la mise en culture organotypique d'un seul clone cellulaire.

(1) Ét. Wolff, F. Zajdela et M.-F. Sigot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4633.
(2) F. Zajdela, *Colloque franco-soviétique*, in *Quelques problèmes posés par la cellule cancéreuse*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 47-76.
(3) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *J. Emb. Exp. Morph.*, 9, 1961, p. 678-690.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.* et *Laboratoire de Cytologie expérimentale de l'Institut du Cancer.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 OCTOBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

A la demande de la veuve du déposant, le pli cacheté accepté en la séance du 3 février 1964 et enregistré sous le n° 14.654, est ouvert par M. le **Président**. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Géométrie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Henri Gaussen**, un Ouvrage de M. V. M. Meher-Homji intitulé : *Les bioclimats du sub-continent indien et leurs types analogues dans le monde*, Tome IV, volume I des *Documents pour les cartes des productions végétales*, et *La carte internationale du tapis végétal* publiée par le Gouvernement du Tchad; *Largeau*, par Pierre Quezel et la collaboration de MM. Ph. Bruneau de Miré et H. Gillet;

— par M. **Henri Moureu**, *Astronautique et recherche spatiale*, publié sous les auspices du Centre National d'Études spatiales et de la Société française d'Astronautique, par M. Yves Bernard et lui-même;

— par M. **Étienne Wolff**, *L'origine de la lignée germinale chez les vertébrés et chez quelques groupes d'invertébrés*, publié sous sa direction et dont il a écrit l'*Introduction*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— Collection universitaire de mathématiques : *Leçons d'algèbre moderne*, par Paul Dubreil et Marie-Louise Dubreil-Jacotin.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. Maurice Roy (*) s'exprime en ces termes :

L'Assemblée générale de l'Union internationale de Mécanique théorique et appliquée s'est tenue, comme prévu, à Munich le 2 septembre dernier pendant le XI[e] Congrès international de Mécanique appliquée.

Ce XI[e] Congrès, tenu 40 ans après le premier (Delft, 1924), tient la périodicité de quatre ans fixée au début, périodicité troublée par la guerre 1939-1945, mais compensée et rétablie à dessein. Il a réuni 1200 participants appartenant à 35 nations. Ses deux sections relatives à la Mécanique des solides et à celle des fluides ont fonctionné pendant cinq journées à raison de cinq sessions parallèles. Un criblage préalable avait limité à 145 le nombre des communications, émanant de 199 auteurs et s'ajoutant à neuf conférences générales. La participation française était de : une lecture générale et 14 communications associant 23 auteurs. Le grand soin apporté à la répartition des sujets a évité de façon satisfaisante le risque de duplication simultanée sur sujets trop voisins, et l'organisation a été parfaite. L'effort de limitation du nombre des communications a été assez drastique puisque ce nombre, qui atteignait 800 en 1956, a été ramené à 400 en 1960 et à moins de 150 en 1964. Une grande dispersion des sujets d'intérêt est inévitablement liée à la multiplication des domaines spéciaux. Mais, par ses Symposiums scientifiques, organisés à raison de trois par an, à sujet soigneusement délimité et à auteurs et participants sélectionnés au nombre de 30 à 60 en principe, l'Union internationale s'attache à approfondir successivement les progrès propres des branches nombreuses et variées de la Mécanique. Une opinion très générale est maintenant acquise à cet approfondissement et à la remise en honneur de discussions consacrées aux idées fondamentales et aux principes des méthodes plus qu'à la simple juxtaposition de travaux de détail et disparates. En outre, l'Assemblée a affirmé son intérêt pour que la Mécanique apporte plus activement, en tant que discipline scientifique par elle-même fondamentale, son concours à d'autres disciplines, notamment dans les grands programmes coopératifs internationaux tels que ceux relatifs au manteau supérieur terrestre ou aux sciences atmosphériques.

Enfin, l'Assemblée a renouvelé son Bureau pour la période 1964-1968. Un nouveau Secrétaire, le Professeur H. Görtler, a été nommé. En remplacement de trois Membres sortants l'Assemblée a nommé trois Membres nouveaux, les Professeurs W. Olszak (Pologne), H. Parkus (Autriche) et L. I. Sedov (U. R. S. S.). Elle a élu Président l'auteur du présent Rapport.

Les Symposiums I.U.T.A.M. prévus en 1965 et en 1966 sont les suivants :

A. à Paris, en avril 1965, et avec la coopération du Comité national de Mécanique de la Royal Society (Grande-Bretagne) et de la Société française des Mécaniciens, Symposium sur les récents progrès de la Mécanique des Vibrations linéaires;

B. à Paris encore et également en avril 1965, mais en coopération avec l'Union internationale d'Astronomie et COSPAR, Symposium consacré à la Détermination des trajectoires de corps célestes artificiels à partir de leur observation;

C. à Nice, en septembre 1965, un Ve Symposium sur la Dynamique des Gaz cosmiques, en coopération avec l'Union internationale d'Astronomie;

D. à La Jolla (Californie), en mars ou avril 1966, Symposium consacré aux Systèmes fluides en rotation;

E. à Vienne, en mai-juin 1966, Symposium fondamental sur les Aspects irréversibles de la Mécanique du Continu;

F. à Vienne et à la suite du précédent, Symposium fondamental sur le Transfert des propriétés physiques au sein des fluides en mouvement;

G. à Kyoto (Japon), en septembre 1966, Symposium en coopération prévue avec l'Union Géodésique et Géophysique internationale sur les Couches-limites et la turbulence et leurs applications en Géophysique.

La prochaine Assemblée de I.U.T.A.M. se tiendra à Vienne en 1966, à l'occasion des Symposiums fondamentaux précédents.

Il est à noter que toutes les décisions de l'Assemblée tenue à Munich ont été prises à l'unanimité.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

DÉLÉGATIONS.

M. **Henri Gaussen** est délégué aux cérémonies qui auront lieu à Barcelone du 14 au 18 octobre 1964 à l'occasion du deuxième centenaire de la fondation de la **Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona.**

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1964.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Sur la stabilité, les solutions périodiques et la résolution de certaines catégories d'équations et systèmes d'équations différentielles couplées non linéaires apparaissant dans les oscillations bétatroniques*, par JEAN VALAT. Thèse, Paris. Rapport C. E. A.-R 2100. *Étude du comportement des aérosols radioactifs artificiels. Applications à quelques problèmes de circulation atmosphérique*, par GÉRARD LAMBERT. Thèse, Paris. Rapport C. E. A.-R 2347. *Contribution à l'étude de la diffusion des neutrons de* 14 MeV *par* ^{12}C, *à l'aide d'un spectromètre à temps de vol*, par PAUL PERRIN. Thèse, Grenoble. Rapport C. E. A.-R 2382. *Contribution à l'étude de l'hydrolyse des carbures d'uranium*, par JEAN SPITZ. Thèse, Grenoble. Rapport C. E. A.-R 2350. *Mesure de la distribution angulaire à* 14 MeV *de neutrons de diffusion inélastique sur le niveau* 0^+ *de* 7,65 MeV *du* ^{12}C. Thèse, Grenoble, Rapport C. E. A.-R 2407. 5 fasc. 27 cm.

Fédération Internationale de Documentation (FID). *Manuel pratique de reproduction documentaire et de sélection*. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 25 cm.

Conférence internationale sur les théories relativistes de la gravitation. *Proceedings on theory of gravitation*. Edited by L. INFELD. Conference in Warszawa and Jablonna, 25-31 July 1962. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 25 cm.

L'état stationnaire, par MICHEL LUTFALLA. Préface de M. ÉMILE JAMES. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

United States atomic energy commission. Argonne National laboratory. *Reactor Technology*. Selected Reviews, 1964, edited by LEONARD E. LINK. Oak Ridge, 1964; 1 vol. 23 cm.

Pontifica Academia Scientiarum. Commentarii, Vol. I, n° 31. *Theodor von Karman*, par ENRICO PISTOLESI. Cité du Vatican, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Bureau des Longitudes. *Éphémérides nautiques pour l'an* 1965. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 27 cm.

Accademia Nazionale dei Lincei. *Problemi attuali di scienza e di cultura. Atti del Simposio sul tema : I virus nelle Leucemie dei Mammiferi* (Roma, 16-17 giugno 1963). Roma, 1964; 1 vol. 27 cm.

Mes oiseaux, par LÉON BINET. Préface de M. JEAN ROSTAND. Paris, Librairie Maloine, 1964; 1 vol. 22 cm.

Techniques de laboratoire en virologie humaine, par PIERRE LÉPINE. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Les C-algèbres et leurs représentations*, par JACQUES DIXMIER, *in* Collection « les Cahiers scientifiques », fasc. XXIX. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Manipulations de Chimie physique, par J. M. WILSON, R. J. NEWCOMBE, A. R. DENARO et R. M. W. RICKETT, *in* Collection « Enseignement de la Chimie ». Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 24 cm.

Comptes rendus du IVe Congrès international des Algues marines, Biarritz, septembre 1961, publiés par AD. DAVY DE VIRVILLE et J. FELDMANN. Paris, Pergamon Press, 1964; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Roger Heim).

Chromatographie sur couches minces, par KURT RANDERATH. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 25 cm. (Traduit de l'allemand par Nguyêñ Dang-Tâm.)

L'automatisation des recherches documentaires, un modèle général « le Syntol », par R.-C. Cros, J.-C. Gardin et F. Lévy. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 vol. 21 cm.

Encyclopédie biologique, LXI. *Contribution à l'étude floristique de la Côte-d'Ivoire et des territoires limitrophes : I. Dicotylédones; II. Monocotylédones et Ptéridophytes*, par Laurent Ake Assi. Préface de M. G. Mangenot. Paris, Paul Lechevalier, 1963; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Roger Heim).

Cuadernos de historia de la Salud publica, 26. *Bicentenario de Tomas Romay*, 1764-1849, par César Rodríguez Expósito. La Habana, Ministerio de Salud publica, 1964; 1 vol. 22 cm.

Id. 27. *Centenario del nacimiento del Dr. Francisco Dominguez Roldan*, 1864-1942, par Maria Luisa Dominguez Roldan, La Habana, Ministerio de Salud publica, 1964; 1 vol. 22 cm.

Carte internationale du tapis végétal. 1° *Feuille Godavari* à l'échelle du 1/1 000 000 et *Notice explicative*, par Henri Gaussen, P. Legris et M. Viart; 2° *Feuille Madras* à l'échelle du 1/1 000 000 et *Notice explicative*, par Henri Gaussen, P. Legris et M. Viart; 3° *Feuille de Jagannath*, par Henri Gaussen, P. Legris et M. Viart; 2 fasc. et 3 planches 70 × 99 cm.

Department of Surgery and Laboratory of surgical Research. *The William Fordham's first memorial lecture on the Therapy of arteriosclerosis and essential hypertension by activation of fibrinolysis and facts that put this on a pharmacologic basis*, by Yusuf I. Misirlioglu, with an Introduction by B. G. Shafiroff. New-York, 1964; 1 fasc. multicopié 29,5 cm.

Vie de Berthelot, par Léon Velluz. Paris, Plon, 1964; 1 vol. 19,5 cm.

Réflexions d'un Endocrinologiste, par Robert Courrier. Extrait de la *Revue générale des sciences*, t. LXX, nos 7-8, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Denki Tsushin Kyokai. The Telecommunications Association. *Telecommunications in Japan*. Tokyo, 1964; 1 fasc. 29,5 cm.

Leipziger Universitätsbauten. *Die Neubauten der Karl-Marx-Universität seit 1945 und die Geschichte der Universitätsgebäude*, Bd 6. Leipzig, Dr. Heinz Füssler, 1961; 1 vol. 26 cm.

Académie des Sciences de l'Estonie. Institut de Chimie. *Substances synthétiques qu'on peut tirer du goudron de schiste*. Tallin, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Kazakstan. *Analyse spectrale des matières premières minérales*, par Sergeï Ksenofontovitch Kalinin et Emil' Efraimovitch Faïn. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les solutions invariantes de l'équation des ondes.* Note (*) de M. **Raïs Mustapha**, présentée par M. Paul Lévy.

On détermine les solutions invariantes par le groupe de Lorentz de l'équation des ondes sous la forme de produits de convolution du propagateur de ladite équation avec des distributions invariantes par rotation à supports dans l'hyperplan $t = 0$.

Un point courant de $\mathbf{R}^n$ sera noté $(t, x_1, x_2, \ldots, x_{n-1})$.

Les notations sont celles de la théorie des distributions; E_k est la solution élémentaire (à support dans le demi-cône d'ondes futur) de l'opérateur

$$L = \square - k = \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sum_1^{n-1} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - k,$$

$G_k = E_k - \check{E}_k$ est le propagateur associé à L; H est l'hyperplan d'équation $t = 0$ de $\mathbf{R}^n$.

Proposition 1. — *Toute solution* $T \in \mathcal{D}'_{t,x}$ *de l'équation* $LT = 0$, *s'écrit d'une manière unique sous la forme :*

$$T = U \star G_k,$$

où $U = \delta_t \otimes U_0 + \delta'_t \otimes U_1 (U_i \in \mathcal{D}'_x;\ i = 0, 1)$ *est une couche d'ordre* 2 *portée par* H.

U_1 [resp. U_0] est la valeur de T [resp. $\partial T/\partial t$] pour $t = 0$; ces valeurs existent toujours car une solution de $LT = 0$ est semi-régulière par rapport au temps.

Lemme. — *Soient* X_{ij} *les générateurs infinitésimaux du groupe (des rotations « propres ») de Lorentz et* S, T *deux distributions à supports adaptés à la convolution; on a alors*

$$X_{ij}(S \star T) = (X_{ij}S) \star T + S \star (X_{ij}T).$$

Proposition 2. — *Les solutions invariantes par le groupe de Lorentz de l'équation* $LT = 0$ *sont les convolutions de* G *avec les distributions* U *portées par* H *pour lesquelles il existe des* μ_{ij} *à supports dans* H *telles que*

$$X_{ij}U = L\mu_{ij} \qquad (i, j = 0, 1, \ldots, n-1;\ i \neq j).$$

S'il existe de telles μ_{ij}, on a nécessairement $\mu_{ij} = X_{0i}\mu_{0j} - X_{0j}\mu_{0i}$ (i et j non nuls) et il suffit dès lors de s'intéresser au système $X_i U = L\mu_i$ ($i = 1, \ldots, n-1$) où l'on a noté $X_{0i} : X_i$ et $\mu_{0i} : \mu_i$.

Proposition 3. — *Soit* $U = \delta_t \otimes U_0 + \delta'_t \otimes U_1$ *une double couche portée par* H; *pour que* $X_i U = L\mu_i$ ($i = 1, \ldots, n-1$) *il faut et il suffit que*

$$\mu_i = \delta_t \otimes x_i U_1,$$

$$U_0 = \lambda_0 \, \delta_x \quad (\lambda_0 \text{ constante})$$

et

$$\mathcal{L}_i(U_1) = x_i \Delta U_1 + \frac{\partial U_1}{\partial x_i} + k x_i U_1 = 0 \qquad (i = 1, \ldots, n-1).$$

Dans ce qui suit on suppose $n \geq 3$.

PROPOSITION 4. — *Les solutions* $U_1 \in \mathcal{D}'_x$ *du système* $\mathcal{L}_i(U_1) = 0$ $(i = 1, \ldots, n-1)$ *sont les solutions invariantes par le groupe des rotations de* $\mathbf{R}^{n-1}$ *de l'équation*

$$\mathcal{L}(U_1) = r^2 \Delta U_1 + \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial U_1}{\partial x_i} + k r^2 U_1 = 0 \qquad (r^2 = x_1^2 + \ldots x_{n-1}^2).$$

D'après les résultats de L. Schwartz [*cf.* (1)] l'espace des distributions invariantes par rotation est isomorphe à celui des distributions sur $\mathbf{R}^+$: la distribution V sur $\mathbf{R}^+$ qui correspond à U_1 par cet isomorphisme est une solution de l'équation différentielle (où $u = r^2$) :

$$4u^2 \frac{d^2 V}{du^2} + (12 - 2n)\, u \frac{dV}{du} + (3 - n + ku)\, V = 0$$

dont la résolution amène la :

PROPOSITION 5. — *Les solutions invariantes par rotation de l'équation* $\mathcal{L}(U_1) = 0$ *sont :*

$$U_1 = \lambda_1 + \lambda_2 r^{2-n} \qquad (si\ k = 0)$$

et

$$U_1 = \lambda_1 r^{\frac{2-n}{2}} J_{\frac{n-2}{2}}(r\sqrt{k}) + \lambda_2 \mathrm{Pf}\left[r^{\frac{2-n}{2}} N_{\frac{n-2}{2}}(r\sqrt{k}) \right] \qquad (si\ k \neq 0).$$

J_ν et N_ν sont les fonctions de Bessel et de Neumann d'indice ν, l'abréviation Pf est mise pour : pseudo-fonction, λ_1 et λ_2 sont des constantes.

D'où les théorèmes :

THÉORÈME 1. — *La solution générale invariante de l'équation* $\square T = 0$ *par le groupe de Lorentz est*

$$T = (\lambda_0 \delta_{t,x} + \lambda_1 \delta'_t \otimes 1_x + \lambda_2 \delta'_t \otimes r^{2-n}) \star G_0.$$

Soit encore :

$$T = \lambda_0 G_0 + \lambda_1 + \lambda_2 (\delta'_t \otimes r^{2-n}) \star G_0.$$

THÉORÈME 2. — *La solution générale invariante de l'équation* $(\square - k)T = 0$ *(où* $k = 0$*) est :*

$$T = \lambda_0 G_k + \left\{ \lambda_1 \delta'_t \otimes \left[r^{\frac{2-n}{2}} J_{\frac{n-2}{2}}(r\sqrt{k}) \right] + \lambda_2 \delta'_t \otimes \mathrm{Pf}\left[r^{\frac{2-n}{2}} N_{\frac{n-2}{2}}(r\sqrt{k}) \right] \right\} \star G_k.$$

Ces derniers résultats ont déjà été obtenus sous une forme différente par Méthée (*cf.* [2])

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) L. SCHWARTZ, Séminaire 1954-1955.

(2) P. D. MÉTHÉE, *Comment. Math. Helvetia*, 28, 1954.

AÉRODYNAMIQUE. — *Développement asymptotique du potentiel des vitesses à grande distance, d'un profil plan transsonique.* Note (*) de M. **Daniel Euvrard**, présentée par M. Henri Villat.

On forme le développement asymptotique dans le plan du profil. L'étude s'appuie sur des résultats préalablement obtenus, grâce au plan de l'hodographe, pour un gaz fictif auxiliaire de Tricomi. On explicite les trois premiers termes du développement, et l'on obtient l'allure asymptotique des lignes remarquables, en particulier des chocs.

Le gaz est parfait; soit γ le rapport, constant, de ses chaleurs spécifiques. A l'infini, la vitesse $\vec{q}$ est parallèle à l'axe des x, et sonique ($q = q\star = 1$). On veut écrire le potentiel des vitesses de perturbation sous la forme

$$\Phi_P = \Phi + \Phi^\star + \Phi^{\star\star} + \ldots,$$

avec

$$\Phi = y^{\frac{2}{5}} f(\zeta), \qquad \Phi^\star = y^{p\star} f^\star(\zeta), \qquad \Phi^{\star\star} = y^{p\star\star} f^{\star\star}(\zeta), \ \ldots \qquad \text{et} \qquad \zeta = \frac{x}{(\gamma+1)^{\frac{1}{3}} y^{\frac{4}{5}}}.$$

Le développement étant valable pour les grandes valeurs de $|y|$, on a

$$\frac{2}{5} > p\star > p\star\star > \ldots.$$

On exige des différents termes Φ, $\Phi^\star$, ..., qu'ils soient prolongeables à travers le demi-axe des x négatifs et, de plus, réguliers sur les deux caractéristiques-limites ($\zeta \neq 1$). Ils ne peuvent donc être que symétriques ou antisymétriques. Le premier, Φ, est la « solution homogène » symétrique bien connue.

1. Il vient pour $\Phi^\star$ l'alternative suivante :

a. ou bien $p\star$ est compris entre o et 2/5, et $f^\star$ annule un certain opérateur $\mathcal{L}(f, f^\star, p\star)$, linéaire par rapport à $f^\star$;

b. ou bien $p\star = 0$, et $f^\star$ vérifie l'équation

$$\mathcal{L}(f, f^\star, 0) = \mathcal{C}(f),$$

où $\mathcal{C}$ est un opérateur connu.

Dans l'hypothèse *a*, il s'agit, compte tenu des conditions exigées plus haut, de trouver une valeur propre $p\star$ de $\mathcal{L} = 0$. Or une étude parallèle menée, à l'aide du plan de l'hodographe, pour un gaz fictif de Tricomi, montre que $\mathcal{L} = 0$ n'admet pas de valeur propre entre o et 2/5. Donc $p\star = 0$.

L'équation du b s'intègre par quadratures. Utilisant la représentation de Frankl [*cf.* (5)], on obtient finalement, en amont des chocs

$$\zeta = \frac{a_1^{\frac{1}{5}}(2s-1)}{2s^{\frac{2}{5}}},$$

$$\frac{df^*}{d\zeta} = \frac{5a_1^{\frac{1}{5}}s^{\frac{9}{10}}\varepsilon}{(\gamma+1)^{\frac{1}{3}}(3s+1)\,|-3s+4|^{\frac{5}{6}}}$$

$$\times\int_{s_0}^{s}\frac{\frac{1}{6}(30\sigma^3-65\sigma^2+24\sigma+3)+\gamma(\sigma-1)^2(6\sigma-1)}{|-3\sigma+4|^{\frac{1}{6}}\sigma^{\frac{1}{2}}}\,d\sigma,$$

avec

$$a_1 = 2^9.3^3.5^{-5},\qquad \varepsilon = \operatorname{sgn}(4-3s),\qquad 0<s<s^-,\qquad s^- = \frac{1}{6}(5\sqrt{3}+8).$$

$s=0$ correspond au demi-axe des x négatifs, $s=4/3$ aux caractéristiques-limites et $s=s^-$ à la face amont des chocs. s_0 égale arbitrairement 0 ou $4/3$. *Le terme* Φ^* *ainsi obtenu est symétrique* et n'introduit aucune nouvelle constante.

En aval des chocs, $p\bigstar$ est encore nul et l'on obtient

$$\zeta = \frac{a_2^{\frac{1}{5}}(2s+1)}{2s^{\frac{2}{5}}},$$

$$\frac{df^*}{d\zeta} = \frac{5a_2^{\frac{1}{5}}s^{\frac{9}{10}}}{(\gamma+1)^{\frac{1}{3}}(-3s+1)\,(3s+4)^{\frac{5}{6}}}$$

$$\times\int_{0}^{s}\frac{\frac{1}{6}(30\sigma^3+65\sigma^2+24\sigma-3)+\gamma(\sigma+1)^2(6\sigma+1)}{(3\sigma+4)^{\frac{1}{6}}\sigma^{\frac{1}{2}}}\,d\sigma,$$

avec

$$a_2 = \frac{9\sqrt{3}+1}{9\sqrt{3}-1}\,a_1,\qquad 0<s<s^+,\qquad s^+ = \frac{1}{6}(5\sqrt{3}-8).$$

$s=0$ correspond au demi-axe des x positifs, et $s=s^+$ à la face aval des chocs.

2. La recherche du troisième ordre conduit à l'alternative suivante :

a. ou bien $p\bigstar\bigstar$ est compris entre $-2/5$ et 0, et f^{**} annule $\mathcal{L}(f, f^{**}, p\bigstar\bigstar)$,

b. ou bien $p\bigstar\bigstar = -2/5$, et l'on a $\mathcal{L}(f, f^{**}, -2/5) = \mathcal{D}(f, f^*)$.

Cette fois, $\mathcal{L}=0$ admet la valeur propre $p\bigstar\bigstar = -1/5$. Il lui correspond le terme *antisymétrique* Φ^{**}, *défini à un facteur arbitraire près* k. Ce troisième terme, qui est exactement celui obtenu pour le gaz fictif, peut être représenté *explicitement* sous forme paramétrique. Au-delà des chocs existe un terme analogue, antisymétrique par rapport au demi-axe des x positifs.

3. *Lignes remarquables.* — Elles présentent les allures asymptotiques suivantes :

Lignes soniques : $\zeta = \zeta_S\left[1 + e y^{-\frac{2}{5}} + k f y^{-\frac{3}{5}} + o\left(y^{-\frac{4}{5}}\right)\right]$,

Caractéristiques-limites : $\zeta = 1 + g y^{-\frac{2}{5}} + k h y^{-\frac{3}{5}} + o\left(y^{-\frac{4}{5}}\right)$,

Lignes des cols : $\zeta = \zeta_{LC}\left[1 + m y^{-\frac{2}{5}} + k n y^{-\frac{3}{5}} + o\left(y^{-\frac{4}{5}}\right)\right]$,

Ondes de choc : $\zeta = \zeta_C\left[1 + \mu y^{-\frac{2}{5}} + k \varkappa y^{-\frac{3}{5}} + o\left(y^{-\frac{4}{5}}\right)\right]$,

avec

$$\zeta_S = 2^{\frac{4}{5}}.3^{\frac{3}{5}}.5^{-1}, \qquad \zeta_{LC} = 2^{\frac{11}{5}}.3^{\frac{1}{5}}.5^{-1},$$

$$f = 2^{-\frac{8}{5}}.3^{-\frac{1}{5}}.5, \qquad h = 5.6^{-1}, \qquad n = 35.2^{-\frac{17}{5}}.3^{-\frac{7}{5}}.$$

Les autres coefficients sont calculés numériquement. Ainsi, pour $\gamma = 1,4$,

$$e \# -0{,}25 \qquad \text{et} \qquad m \# +0{,}02.$$

On peut justifier rigoureusement, *a posteriori*, l'existence des trois premiers potentiels Φ, Φ^{*} et Φ^{**} en aval des chocs. Les conditions de choc fournissent μ et $\varkappa$.

4. *Interprétation de la constante k.* — Si le profil est *mince*, on peut utiliser un procédé analogue à celui exposé en ([3]). On appelle (C) la partie du contour du profil située en amont des caractéristiques-limites et où l'on a seulement remplacé le voisinage du bord d'attaque par un petit cercle entourant la zone de faible compressibilité. On oriente (C) dans le sens rétrograde. On appelle q, le module et θ l'angle de la vitesse $\vec{q}$, ρ la masse volumique du gaz, et l'on pose

$$h(q) = q.\rho(q), \qquad \eta = (\gamma + 1)^{\frac{1}{3}} \int_1^q h^{-1}(t)\, dt,$$

$$p = -\eta^3 + \frac{9}{4}\theta^2, \qquad \text{et} \qquad \alpha = \frac{3}{2}\theta p^{-\frac{1}{2}}.$$

Sur (C), α est fini, p fini également mais très petit. Alors, *en première approximation*,

$$k = \frac{\sqrt{3}}{4\pi(\gamma + 1)^{\frac{1}{3}}} \int_C \xi\, dx, \qquad \xi = \left[(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} + (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] p^{\frac{1}{6}}.$$

Pour un profil symétrique sans incidence, k est nul. Si l'incidence est faible, k lui est pratiquement proportionnel.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) D. T. Barish et K. G. Guderley, *J. Aero. Sc.*, 20, 1953, p. 491.
(2) P. Germain, *Écoulements transsoniques homogènes.* A paraître dans *Progress in aerodynamics*, V, Pergamon Press.
(3) P. Germain, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2511.
(4) K. G. Guderley, *Theory of transonic flow*, Pergamon Press, 1962.
(5) L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Fluid mechanics*, traduction, Pergamon Press, p. 448-451.
(6) Nguyen-Van-Quy, *Vérification expérimentale de la solution homogène*, Thèse faite à l'I.M.F.L., Lille, 1962.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Influence du nombre de Mach et de l'angle de flèche sur la distribution du flux de chaleur convectée le long de la ligne de séparation du bord d'attaque hémicylindrique d'une aile en Δ à pointe en secteur sphérique et sous incidence nulle.* Note (*) de MM. **Jacques Valensi, Raymond Guillaume, Daniel Guffroy** et **Jean-Pierre Fraisse**, présentée par M. Maurice Roy.

La méthode de mesure de la densité de flux de chaleur convectée, déjà exposée ici et appliquée par l'un de nous, a été utilisée pour déterminer la distribution de la densité de flux de chaleur le long de la ligne de séparation du bord d'attaque hémicylindrique (rayon de cylindre R) d'une aile en Δ à pointe en secteur sphérique, placée à l'incidence nulle dans la tuyère d'une soufflerie à rafales à grande vitesse et à $M = 7$ ou $M = 3,95$. L'angle de flèche des modèles a été pris égal à 80°, et l'effet de la flèche a été obtenu sur l'un des côtés du bord d'attaque en plaçant l'aile en dérapage.

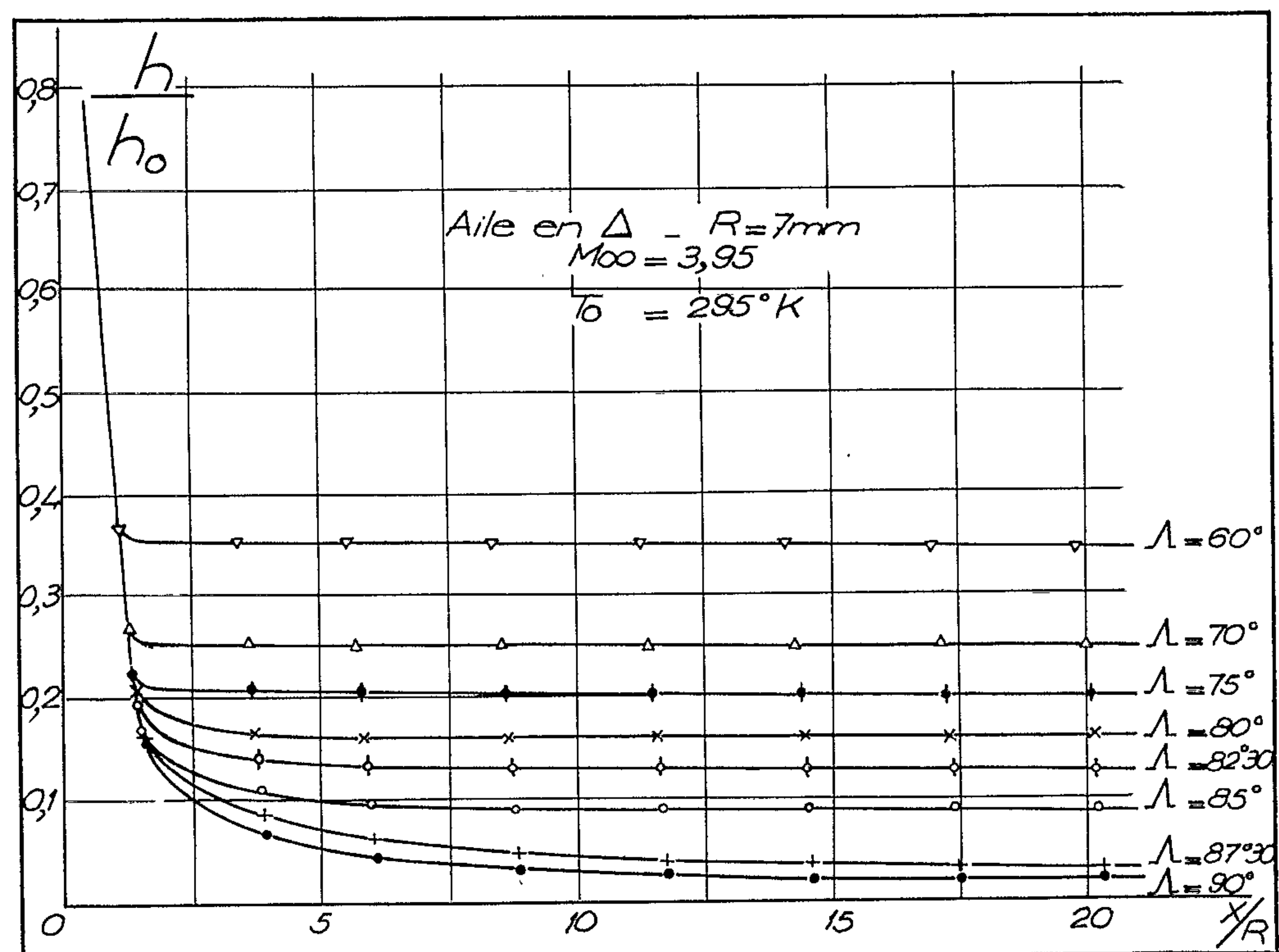


Fig. 1. — Répartition de h/h_0 le long de la ligne de séparation du bord d'attaque.

Les figures 1 et 2 représentent les variations de la densité locale de flux de chaleur convectée, rapportée à la densité de flux de chaleur au point d'arrêt, en fonction de l'abscisse curviligne réduite x/R, comptée à partir du point d'arrêt, à $M = 3,95$ et $M = 7$.

Les fluctuations constatées à $M = 7$, absentes à $M = 3{,}95$, sont évidemment dues aux effets non visqueux de l'émoussement de la pointe, c'est-à-dire à la réflexion des ondes de détentes issues de la pointe à partir du point sonique, respectivement sur la surface sonique, sur l'onde de choc et dans la région à fort gradient radial d'entropie, entre le choc et le corps, au voisinage de la pointe.

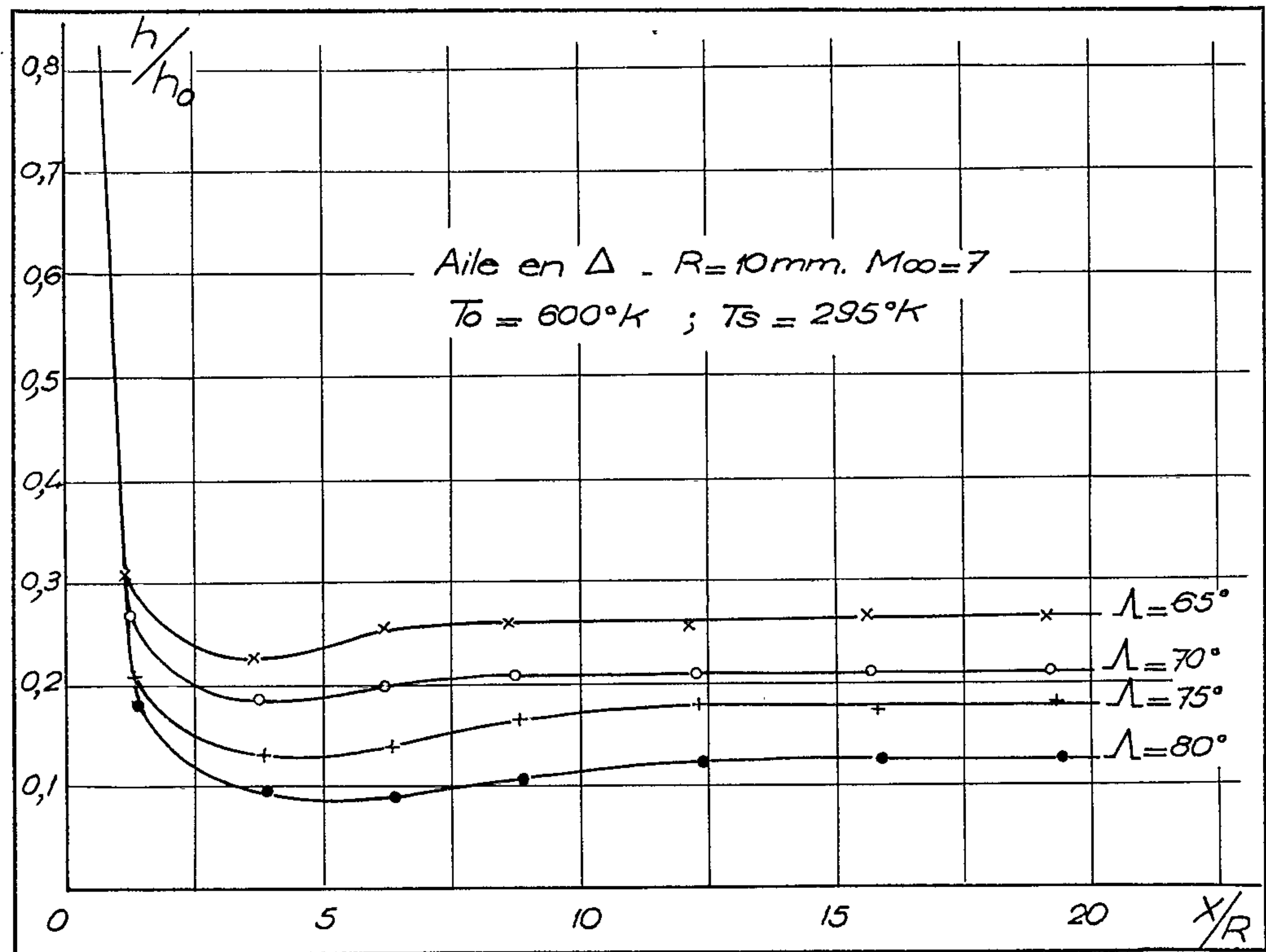


Fig. 2. — Répartition de h/h_0 le long de la ligne de séparation du bord d'attaque.

On observe, dans le même intervalle d'abscisse réduite, des fluctuations analogues sur la pression à la surface.

L'examen strioscopique de l'écoulement (*fig.* 3, aile en dérapage) met en évidence une région de basse densité dans le même intervalle. Des explorations, effectuées à l'aide d'une sonde de pression d'arrêt déplacée le long de la ligne de séparation, semblent indiquer la possibilité d'un décollement de la couche limite, suivi d'un rattachement.

TABLEAU I.

$M = 4$.

Λ degrés	85.	82,5.	80.	75.	70.	60.
Théorie (Reshotko et Beckwith)	0,145	0,166	0,208	0,260	0,324	0,465
Expérience :						
Point n° 8 : $\left(\frac{x}{R}\right)_{\Lambda=80} = 17{,}3$	0,118	0,167	0,208	0,265	0,326	0,452
» n° 9 : $\left(\frac{x}{R}\right)_{\Lambda=80} = 20{,}2$	0,118	0,167	0,207	0,265	0,325	0,450

Les valeurs mesurées de $h/h_{\Lambda=0}$ pour x/R de l'ordre de 20, sont très voisines des valeurs qu'on peut calculer par la méthode de Reshotko et Beckwith ([1]) (tableaux I et II).

TABLEAU II.

M = 7.

Λ degrés	80.	75.	70.	65.
Théorie (Reshotko et Beckwith) :				
$\frac{t_w}{t_0} = 0,5$; $P_r = 0,7$	0,145	0,206	0,275	0,348
Expérience :				
Point n° 17 : $\left(\frac{x}{R}\right)_{\Lambda=80} = 22,9$; $r = 0,84$...	0,145	0,206	0,275	0,340



Fig. 3.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

([1]) E. RESHOTKO et I. C. BECKWITH, *Compressible laminar boundary layer over a yawed infinite cylinder with heat transfer and arbitrary Prandtl number*, N. A. C. A., TN 3986, juin 1957, Washington, D. C., U. S. A.

(*Institut de Mécanique des Fluides de Marseille.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Jet laminaire rasant une paroi en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de M. **René Moreau**, présentée par M. Henri Villat.

Il est montré qu'une solution affine exacte ne peut exister, au plus, que pour certaines distributions monomes du champ magnétique. Par contre, une affinité approchée est justifiée pour une distribution arbitraire. Dans le cas particulier du champ magnétique uniforme, les calculs sont achevés avec cette hypothèse.

Les équations de base de ce problème sont les mêmes que celles du jet libre étudié dans une Note précédente [1], où l'on a montré qu'elles se ramenaient, dans l'hypothèse d'une solution affine, à

$$-\mathrm{FF}'' + \frac{u'_0 l}{u_0 l'}(\mathrm{F}'^2 - \mathrm{FF}'') = \frac{\nu}{u_0 l l'}\mathrm{F}''' - \frac{\sigma \mathrm{B}^2 l}{\rho u_0 l'}\mathrm{F}'. \tag{1}$$

Le jet rasant est particularisé par les conditions aux limites

$$\mathrm{F}(0) = 0, \qquad \mathrm{F}'(0) = 0, \qquad \mathrm{F}'(\infty) = 0. \tag{2}$$

Celles-ci permettent d'écrire deux conditions nécessaires et suffisantes d'existence d'une solution affine. L'une est l'équation des quantités de mouvement :

$$\left(1 + 2\frac{u'_0 l}{u_0 l'}\right)\int_0^\infty \mathrm{F}'^2\, d\eta = -\frac{\nu}{u_0 l l'}\mathrm{F}''(0) - \frac{\sigma \mathrm{B}^2 l}{\rho u_0 l'}\mathrm{F}(\infty). \tag{3}$$

L'autre remplace l'invariant obtenu par Glauert [2] en fluide non conducteur :

$$\left(2 + 3\frac{u'_0 l}{u_0 l'}\right)\int_0^\infty \left[\mathrm{F}'\int_\eta^\infty \mathrm{F}'^2\, d\eta\right] d\eta = -\frac{1}{2}\frac{\sigma \mathrm{B}^2 l}{\rho u_0 l'}\mathrm{F}^2(\infty). \tag{4}$$

On notera désormais

$$a = \int_0^\infty \mathrm{F}'^2\, d\eta, \qquad b = \mathrm{F}''(0), \qquad c = \int_0^\infty \left[\mathrm{F}'\int_0^\infty \mathrm{F}'^2\, d\eta\right] d\eta, \qquad m^2 = \frac{\sigma \mathrm{B}^2 l^2}{\rho \nu} \tag{5}$$

et l'on adoptera la normalisation $\mathrm{F}(\infty) = 1$.

L'équation (1) peut alors s'écrire

$$\left[-c(\mathrm{FF}'' + 2\mathrm{F}'^2) - \frac{ac}{b}\mathrm{F}'''\right] + m^2\left[\left(\frac{a}{2} - c\right)\mathrm{FF}'' + \left(\frac{a}{2} - 2c\right)\mathrm{F}'^2 + \frac{ac}{b}\mathrm{F}'\right] = 0 \tag{6}$$

et les relations (3) et (4) montrent que les coefficients

$$\frac{u'_0 l}{u_0 l'}, \quad \frac{\nu}{u_0 l l'} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma \mathrm{B}^2 l}{\rho u_0 l'}$$

ne dépendent que de m^2 et des constantes a, b, c.

Premier cas : m^2 constant. — Il pourra exister une solution affine si l'équation (6) a une solution qui satisfasse aux conditions aux limites.

L'invariance de tous les coefficients entraîne alors des lois monomes du type suivant avec $p \leqq -3/4$:

$$(7) \qquad B = kx^p, \qquad u_0 = \frac{\sigma k^2}{\rho m^2} \alpha x^{2p+1}, \qquad l^2 = \alpha \frac{\nu x}{u_0} = m^2 \frac{\rho \nu}{\sigma B^2}$$

et l'équation (6) s'écrit :

$$(8) \qquad (2p+1) F'^2 - (p+1) FF'' = \alpha F''' - \alpha m^2 F'.$$

Dans le cas particulier $p = -1$, pour lequel l'intégration est élémentaire, on montre aisément que l'équation (8) n'a pas de solution qui satisfasse aux conditions aux limites. Cependant, nous n'avons pas prouvé qu'il en est de même pour les autres valeurs de p.

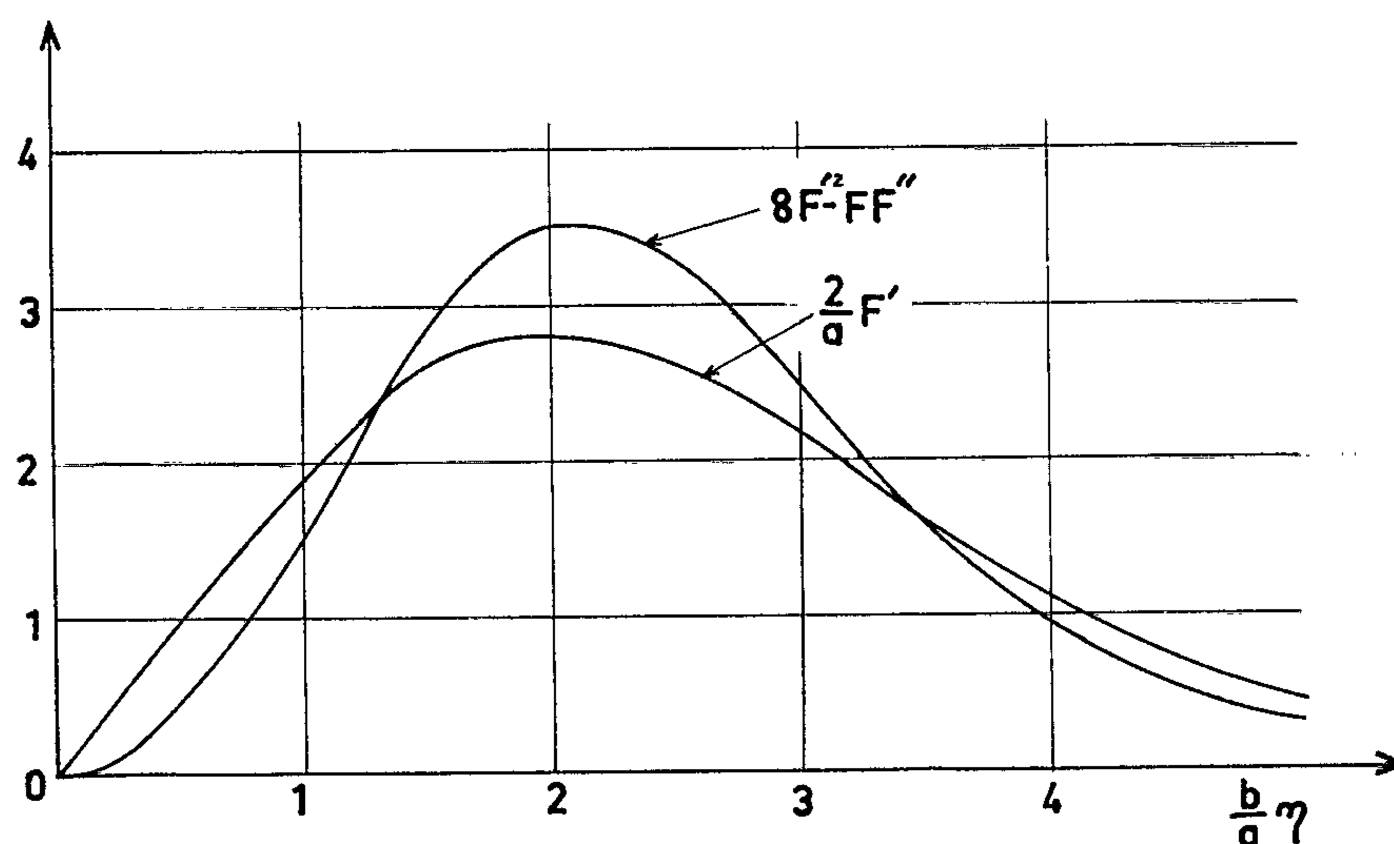


Fig. 1.

Deuxième cas : m^2 variable. — Il faut alors que les deux termes entre crochets de l'équation (6) s'annulent simultanément. En annulant le premier on retrouve l'équation classique du jet rasant en fluide non conducteur, qui a été étudiée par Glauert [2] et Mathieu [3]. En posant

$$(9) \qquad H(\eta) = (F)^{\frac{1}{2}},$$

on obtient

$$(10) \qquad \frac{a}{b} H' = \frac{1 - H^3}{3}$$

dont la solution est

$$(11) \qquad \frac{b}{a}\eta = \operatorname{Log} \frac{\sqrt{1 + H + H^2}}{1 - H} + \sqrt{3} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{3}\, H}{2 + H}.$$

Entre les constantes a, b, c, on a alors les relations

$$(12) \qquad b = \frac{9}{2} a^2, \qquad c = \frac{9}{20} a.$$

Et, puisque cette solution doit aussi annuler le second terme entre crochets de (6), elle doit satisfaire à l'équation

(13) $$FF'' - 8F'^2 + \frac{2}{a}F' = 0.$$

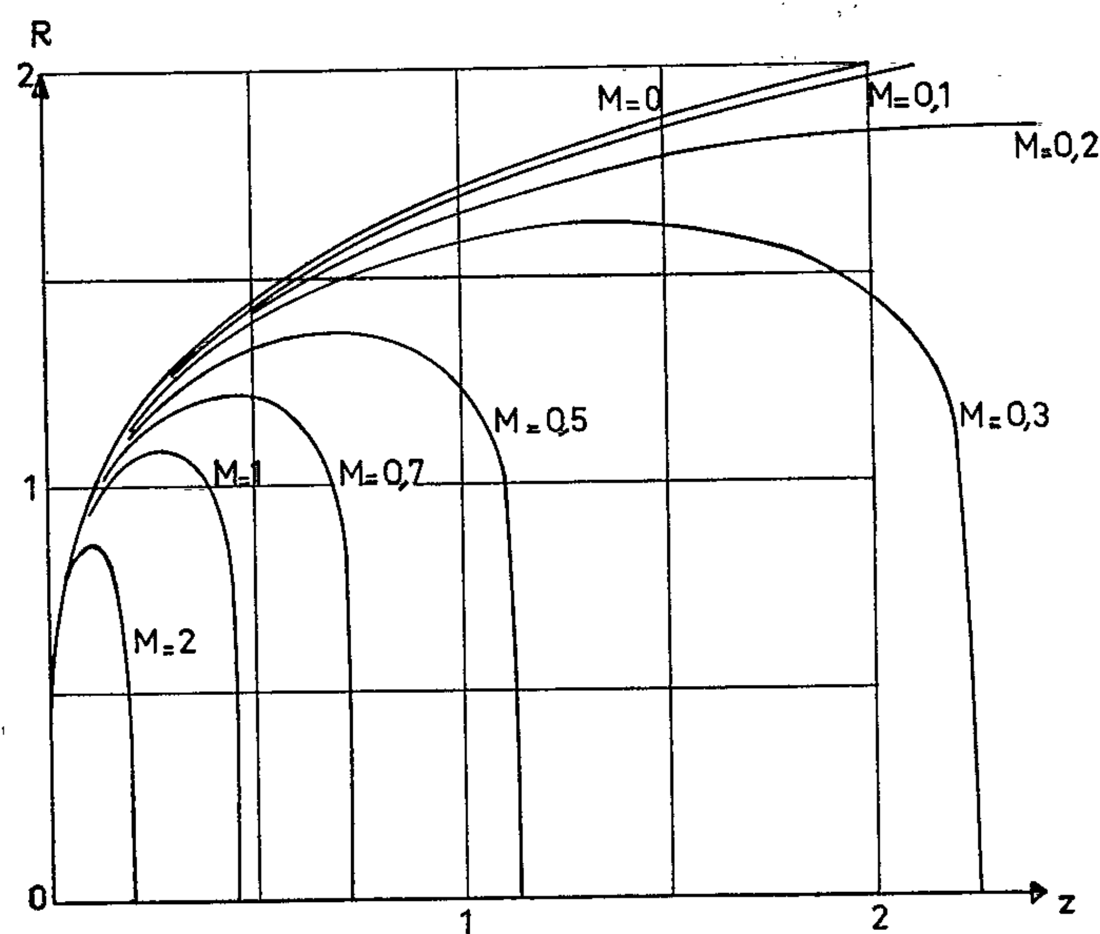


Fig. 2.

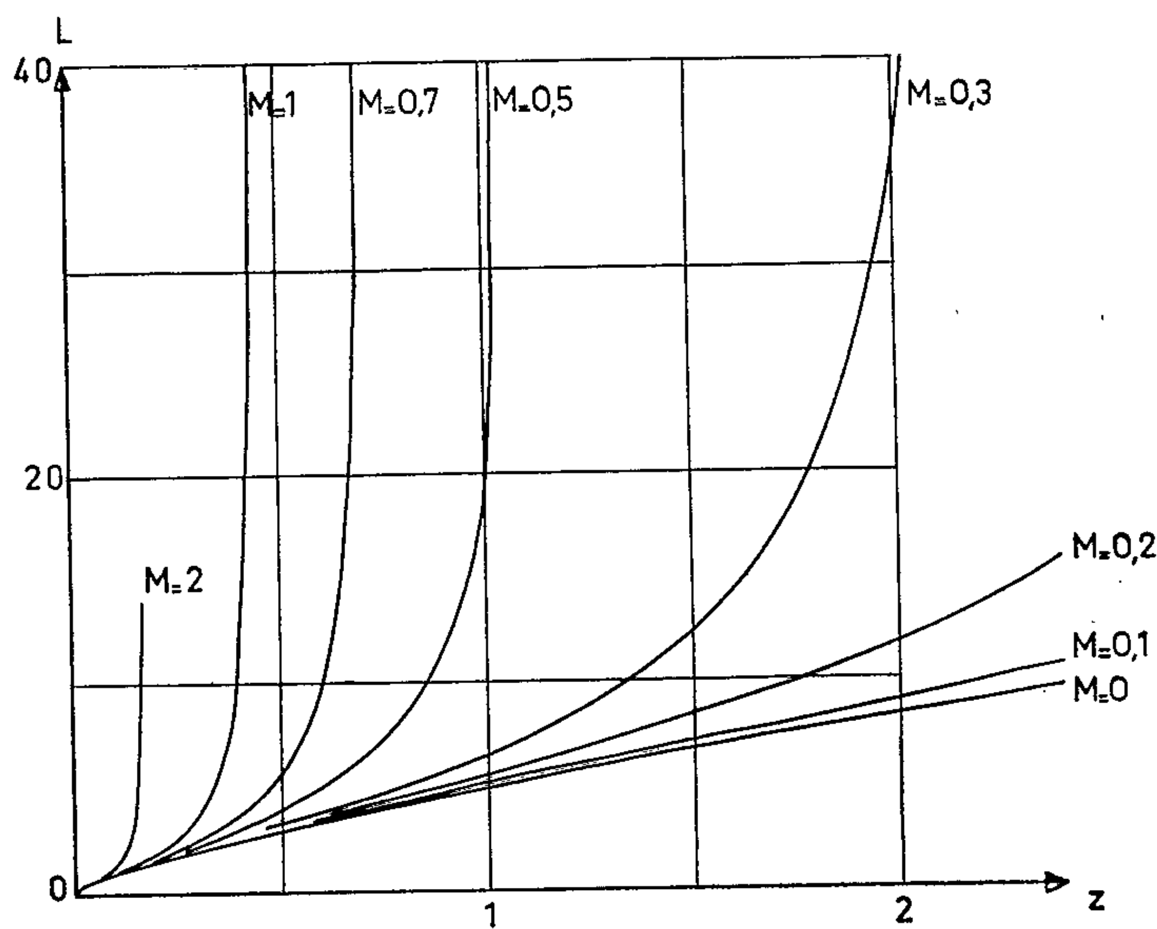


Fig. 3.

Compte tenu de (9) et (10), on peut écrire les termes de cette équation

(14) $$\frac{2}{a}F' = 6H(1 - H^3),$$

(15) $$8F'^2 - FF'' = 9a^2H^2(1 - H^3)\left(\frac{15}{2} - 6H^3\right).$$

Il est clair que ces expressions ne peuvent être identiques. Il n'existe donc pas, en toute rigueur, de solution affine correspondant à cette seconde possibilité.

Affinité approchée. — Les expressions (14) et (15), non identiques, sont cependant très voisines, comme le montre la figure 1, où l'on a choisi la valeur $a = 2/9$, de telle sorte que les aires comprises entre ces courbes et les axes soient égales.

Le profil affine classique du jet rasant en fluide non conducteur représente donc assez bien la distribution de vitesse à travers le jet en magnétohydrodynamique ([4]). Les échelles de vitesse et de largeur, $u_0(x)$ et $l(x)$, peuvent alors être calculées d'après les relations (3) et (4). En prenant comme nouvelle variable $z = x/D$, ν/UD et comme nouvelles inconnues les quantités

$$\psi = \frac{u_0^3 l^2}{U^3 D^2} \quad \text{et} \quad \varphi = \frac{u_0 l^2}{UD^2}$$

en notant $M^2 = \sigma B^2 D^2/\rho\nu$, et en choisissant les références U et D de telle sorte que $\psi = 1$ si $M = 0$, elles deviennent

(16) $$\psi' = -\frac{10}{3\sqrt{2}} M^2 (\varphi\psi)^{\frac{1}{2}},$$

(17) $$\varphi' = \frac{12}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}\, M^2 \frac{\varphi^2}{(\varphi\psi)^{\frac{1}{2}}}.$$

Ce système peut être intégré numériquement pour une loi donnée $M(x)$. Nous en avons effectué l'intégration à l'aide d'une calculatrice Gamma E. T. Bull dans le cas du champ magnétique uniforme pour diverses valeurs du nombre de Hartmann. Les figures 2 et 3 montrent les résultats obtenus pour la variation de la largeur relative $L = l/D$ et du débit relatif $R = u_0 l/UD$.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) R. Moreau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2294.
(2) M. B. Glauert, *J. Fluid. Mech.*, 1, n° 6, 1956, p. 625.
(3) J. Mathieu, *Public. Scient. Tech. Minist. Air*, n° 374, S. D. I. T., 1961.
(4) A. Graya, *Génie Chimique*, 89, n° 3, 1963, p. 77.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Comparaison entre les observations des stations coronales Pic du Midi, Arosa et Kanzelhöhe.* Note (*)

de M. **Marin Petrov Kalinkov**, Mlle **Donca Vitkova Raïkova**, présentée par M. André Lallemand.

Dans cette Note, on expose une méthode graphique rapide et commode qui permet de passer des observations de la raie coronale verte (λ 5 303 Å) effectuées par les stations coronales Arosa et Kanzelhöhe à l'échelle absolue du Pic du Midi. Cette méthode repose sur l'étude statistique des observations presque simultanées des trois stations.

Des observations de la couronne monochromatique sont effectuées par sept stations coronales et sont régulièrement publiées [1]. Bien qu'on ait publié jusqu'ici au moins 10^6 estimations indépendantes de l'intensité de la raie coronale verte (λ 5303 Å, Fe XIV), on n'a effectué que des recherches isolées qui ne portent que sur une partie du matériel disponible. La difficulté majeure est constituée par le fait que les observations des différentes stations ne peuvent pas être comparées immédiatement, et ceci pour les considérations suivantes : existence d'importantes erreurs systématiques et fortuites, différences de méthode, d'échelle — photographique et visuelle, de distance au bord, etc. Le problème de l'homogénéisation des observations et de leur conversion à une échelle absolue a été étudié en 1961 par l'Union Astronomique Internationale [2].

On a souvent fait des comparaisons entre les observations coronales. Toutes ces comparaisons ont jusqu'ici été effectuées, soit sur la base d'observations trop peu nombreuses [par exemple pour un jour d'observation [3]], soit sur un matériel statistique peu homogène [4]. On a aussi déterminé des coefficients de corrélation entre les différentes stations [5]; certains problèmes ont été résolus au moyen de coefficients de conversion empirique, par exemple [6].

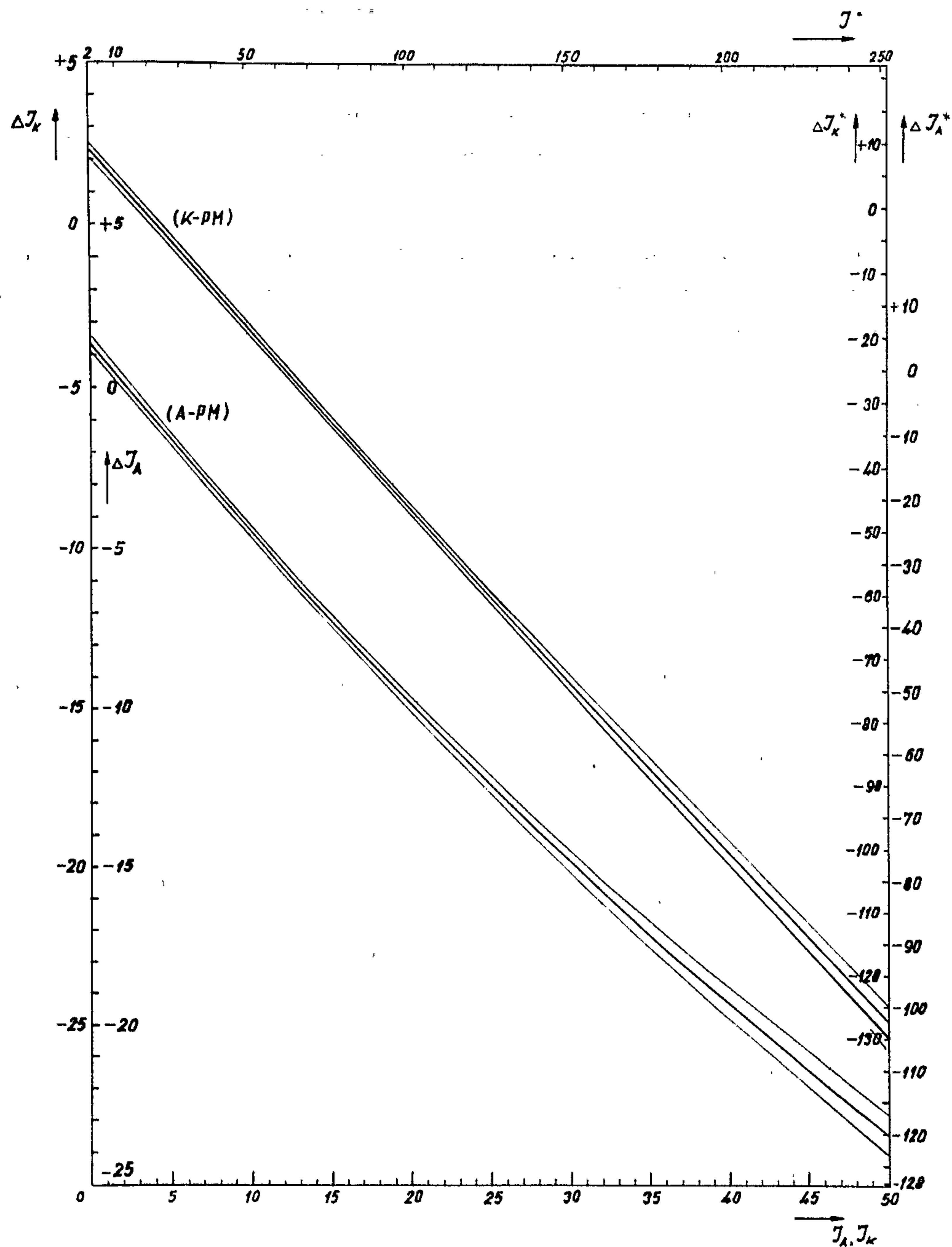
Si l'on adopte le point de vue selon lequel la couronne monochromatique est influencée [7] par des variations très rapides (2-4 h), les comparaisons deviennent possibles dans des intervalles de temps inférieures à 30 mn dans tous les cas.

Nous présentons dans cette Note les résultats de la comparaison des estimations des stations coronales Pic du Midi, Arosa et Kanzelhöhe. Nous considérons préférable de ramener les observations de toutes les stations coronales au système absolu du Pic du Midi.

Nous noterons les estimations absolues par $\mathcal{J}^*$ et les estimations relatives par $\mathcal{J}$. Les estimations absolues du Pic du Midi de $\mathcal{J}^*_{PM} = 0$ à $\mathcal{J}^*_{PM} = 254$ ont été réparties sur 51 intervalles, conformément aux échelles d'Arosa et de Kanzelhöhe, qui vont de $\mathcal{J} = 0$ à $\mathcal{J} = 50$. Dans ce cas nous aurons pour le milieu des intervalles

$$\mathcal{J}^*_{PM} = 5\,\mathcal{J}^{*50}_{PM} + 2. \qquad (1)$$

Nous avons noté dans toutes les observations des stations PM, A et K celles qui ne diffèrent pas de plus de 10 mn pour les paires de stations A-PM et K-PM. Pour K-PM nous avons relevé 56 jours, répartis presque régu-



lièrement de X.1948 à XII.1962 et pour A-PM, 28 jours de VII.1949 à III.1961. Nous avons dressé deux tables de corrélation (pour K-PM et A-PM) qui comportent les cas d'observations des deux stations pour

des latitudes héliographiques identiques. Les tables de corrélation donnent la distribution des corrections $\Delta\mathcal{J}_A$ et $\Delta\mathcal{J}_K$ (dans l'échelle absolue de 0 à 50 du PM) qui doivent être ajoutées aux intensités relatives déterminées à A et K pour toutes les 51 valeurs (de $\mathcal{J}_A = \mathcal{J}_K = 0$ à $\mathcal{J}_A = \mathcal{J}_K = 50$ unités relatives). A partir des tables de corrélation nous avons trouvé, au moyen de la méthode des moindres carrés, les relations paraboliques qui représentent le mieux les corrections $\Delta\mathcal{J}_A$ et $\Delta\mathcal{J}_K$ en fonction respectivement de $\mathcal{J}_A$ et $\mathcal{J}_K$ (en unités relatives).

Nous obtenons pour les lignes de régression

(2) $$\Delta\mathcal{J}_K = +2{,}26 - 0{,}55\,\mathcal{J}_K$$

pour N = 3 405 cas et

(3) $$\Delta\mathcal{J}_A = +1{,}07 - 0{,}54\,\mathcal{J}_A$$

pour N = 1807 cas.

La régression parabolique pour $\Delta\mathcal{J}_K$ ne donne pas de meilleurs résultats

(4) $$\Delta\mathcal{J}_K = +2{,}31 - 0{,}56\,\mathcal{J}_K + 0{,}00036\,\mathcal{J}_K^2,$$

mais pour $\Delta\mathcal{J}_A$ l'approximation est meilleure

(5) $$\Delta\mathcal{J}_A = +1{,}37 - 0{,}61\,\mathcal{J}_A + 0{,}00227\,\mathcal{J}_A^2.$$

La figure reproduit les deux régressions paraboliques (4) et (5). Les ordonnées de $\Delta\mathcal{J}_K$ sont déplacées de 5 unités. On passe des observations de A et K à l'échelle absolue du PM de la manière suivante. On introduit dans le graphique $\mathcal{J}_A$ (ou $\mathcal{J}_K$) sur l'axe des abscisses. $\mathcal{J}^*$ définit la valeur correspondante de l'échelle absolue sans la correction. On détermine au moyen des régressions paraboliques la correction du système absolu en unités des systèmes A ou K. Grâce aux échelles qui se trouvent à droite sur la figure on peut trouver la correction $\Delta\mathcal{J}_A^*$ et $\Delta\mathcal{J}_K^*$ dans le système du PM. L'intensité absolue des observations de K ou A dans le système absolu du PM sera

$$\mathcal{J}_K^* = \mathcal{J}^* + \Delta\mathcal{J}_K^*$$

et

$$\mathcal{J}_A^* = \mathcal{J}^* + \Delta\mathcal{J}_A^*.$$

La figure donne également les limites de fidélité à 95 % pour (4) et (5).

Conclusions et remarques. — 1. La méthode graphique de passage au système absolu PM est extrêmement commode. Un traitement similaire des observations presque simultanées des autres stations coronales (Wendelstein, Norikura, Kislovodsk, Climax, Sacramento Peak) présenterait un intérêt indiscutable pour l'étude de l'activité coronale et des relations entre la couronne monochromatique et les autres phénomènes solaires. Ceci ressort encore mieux si l'on tient compte que, comme il a été démontré par Nagasawa [(8), (9)], la comparaison même approximative

entre les observations des stations coronales et les groupes de taches solaires mène à des conclusions inattendues.

2. Les régressions paraboliques (4) et (5) peuvent naturellement être extrapolées pour $\mathcal{I} > 50$. Il faut cependant faire remarquer que pour les estimations d'Arosa ceci n'a pas de sens, étant donné que $\mathcal{I} = 50$ est la valeur maximale, bien que les estimations dépassent parfois largement 50.

3. Si l'on admet que l'échelle du Pic du Midi représente une échelle linéaire absolue et si l'on établit la relation entre $\mathcal{I}_A^*$ et $\mathcal{I}_A$, on peut clairement voir que la courbe sort de la limite des erreurs indiquées par Waldmeier pour la relation entre son échelle visuelle et l'échelle absolue ([10]). Ceci pourrait être expliqué de la manière suivante : ou bien l'échelle du Pic du Midi n'est pas linéaire (ce qui est très improbable) ou bien l'échelle de Waldmeier a subi des modifications.

4. Nous avons établi au cours de nos travaux qu'il n'existe pas de grands changements dans la régression avec le temps. En outre il apparaît que la régression est à peu près identique pour les quatre quadrants du limbe solaire, ce qui n'est pas en accord avec les conclusions de Link ([11]).

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) *Quarterly Bulletin on Solar Activity*, Zurich.
(2) *Trans.* I A U, XI A, *Reports*, Commission 12, Academic Press, Londres et New York.
(3) A. Behr et H. Siedentopf, *Naturwiss.*, 39, 1952, p. 33.
(4) N. M. Chakhovskoi, *Bull. de la Commission d'investigation du Soleil* (en russe), n° 10, (24), 1954, p. 63.
(5) M. N. Gnevychev, R. S. Gnevycheva et A. A. Chpitalnaia, *Données sur le Soleil* (en russe), n° 3, 1956, p. 90.
(6) B. Vauquois, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 495.
(7) G. M. Gentili et M. Trellis, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1724.
(8) S. Nagasawa, *The Solar Corona*, J. Evans, Acad. Press, Londres et New York, 1963.
(9) S. Nagasawa, *Publ. Astron. Soc. Japan*, 13, n° 4, 1951, p. 384.
(10) M. Waldmeier, *Die Sonnenkorona*, I, Abt. 12, Basel, 1951.
(11) F. Link et Z. Linkova, *Bull. Astron. Inst. Czechoslovakia*, VIII, 4, 1957, p. 79.

(*Astronomical Section,*
Bulgarian Academy of Sciences, Sofia.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de l'ordre de grandeur des processus multiphotoniques.* Note (*) de M. **Pierre Nelson**, présentée par M. Francis Perrin.

La technique des diagrammes de Feynman, rendue utilisable par une approximation simple, permet d'introduire un éclairement critique I_0, au-delà duquel les phénomènes multiphotoniques deviennent prépondérants. Pour la longueur d'onde du rubis, $I_0 = 5.10^9$ W/cm².

Le faisceau lumineux produit par un laser à rubis ou à verre transporte une énergie importante. Lorsque ce faisceau est focalisé, la densité de photons au point de focalisation devient si grande que des phénomènes habituellement inobservables deviennent prépondérants.

Nous appelons processus multiphotonique à s photons tout processus d'absorption ou de diffusion, sans état intermédiaire réel, où l'ensemble des particules initiales se compose d'un atome, ou d'un électron, et de s photons de même fréquence ν. Par exemple, l'effet Compton multiple s'écrira :

$$\text{électron} + s\,\text{photons} \rightarrow \text{électron} + \text{photon}.$$

De tels processus se représentent par des diagrammes de Feynman compliqués. Le but de cette Note est le calcul approché des probabilités de transition correspondantes.

Nous caractérisons l'état final par des variables angulaires α. Nous pouvons alors comparer les probabilités de transition $p_s\,d\alpha$ et $p_{s+1}\,d\alpha$ des processus à s et $s + 1$ photons.

Nous effectuons les approximations suivantes :

a. Nous remplaçons les matrices de Dirac par des nombres.

b. Nous remplaçons les différents diagrammes de Feynman par autant de diagrammes où l'effet d'un éventuel champ extérieur précède l'absorption de s photons, l'émission éventuelle d'un photon étant attachée au dernier vertex. Les termes correspondant aux diagrammes réels ne sont pas tous de même signe; cette remarque incite à pondérer notre approximation. Nous choisissons le facteur 3^{-s}.

Évaluant le nombre de diagrammes, et tenant compte des règles de symétrie, nous trouvons par exemple pour l'effet Compton :

$$p_s\,d\alpha = 3^{-s}(2\pi)^{3s-1}\,s\,!\,n^s n_e\,|\,F_s\,|^2\,d\alpha, \tag{1}$$

où n est la densité photonique, n_e la densité électronique, F_s l'élément de matrice correspondant à un diagramme type.

Nous passons de F_s à F_{s+1} en insérant dans le diagramme un photon externe, un vertex et un électron virtuel :

$$F_{s+1} = F_s\,(2\pi)^{-\frac{3}{2}}(2k)^{-\frac{1}{2}}\,e\gamma^1\,\frac{m+\hat{q}}{m^2-q^2}. \tag{2}$$

Nous employons des unités rationalisées, avec $\hbar = c = 1$.

Les photons incidents sont caractérisés par le vecteur d'onde et la polarisation

$$k = [k_1, 0, 0, k], \qquad e_1 = (0, 1, 0, 0). \tag{3}$$

Si nous négligeons l'énergie cinétique initiale de l'électron, nous avons

$$q = [m + (s+1)k, 0, 0, (s+1)k]. \tag{4}$$

Faisant $\gamma = 1$, $k \ll m$, nous trouvons enfin

$$\frac{p_{s+1}}{p_s} = \frac{1}{6}\frac{e^2}{k^3}\frac{n}{s}. \tag{5}$$

Intégrant cette équation en s, et repassant aux unités ordinaires, il vient

$$p_s = \frac{J^{s-1}}{s!} p_1, \tag{6}$$

où J est l'intensité réduite

$$J = \frac{n}{n_0} = \frac{I}{I_0}, \qquad n_0 = \frac{12\pi^2}{\lambda^3}\frac{\hbar c}{e^2}. \tag{7}$$

Dans le cas d'un laser à rubis ($\lambda = 6\,943$ Å), il vient

$$n_0 = 4{,}7.10^{17} \text{ photons/cm}^3, \qquad I_0 = 5.10^9 \text{ W/cm}^2. \tag{8}$$

Cette intensité critique peut être dépassée par les lasers actuels.

La formule (6) est valable dans le cas de l'effet Compton multiple et du bremsstrahlung inverse multiple. Dans le cas de l'effet photoélectrique, il faut au moins S photons pour que $Sh\nu$ dépasse l'énergie d'ionisation. Pour $s \gg S$, la formule (5) est évidemment valable. Pour $s < S$, il vient $p_s = 0$. Une extrapolation simple consiste à adopter la loi (6) pour $s \gg S$ où alors p_1 représentera une probabilité fictive.

Nous tirons immédiatement de (6) les équations de bilan, par exemple dans le cas de l'effet photoélectrique :

$$\frac{dI}{dx} = -NaI\sum_s^{\infty}\frac{sJ^{s-1}}{s!}, \tag{9}$$

$$\frac{dN}{dt} = -Na\frac{I}{h\nu}\sum_s^{\infty}\frac{J^{s-1}}{s!}, \tag{10}$$

N est la densité atomique, a une section efficace fictive.

Les formules des types (9) et (10) peuvent être vérifiées expérimentalement en étudiant le coefficient de transmission de l'air. Cette étude fait l'objet d'une seconde Note.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(*Commissariat à l'Énergie atomique, Paris.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Émission électronique secondaire du sulfure de cadmium.* Note (*) de MM. **Pierre Pinard, Jean-Paul Paris** et **Guy Matteudi**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'observation de couches vaporisées et monocristaux de sulfure de cadmium au microscope à balayage met en évidence une évolution de l'émission électronique secondaire sous irradiation. Cet effet a été mesuré et l'on tente de l'interpréter.

La technique de microscopie à balayage s'étant avérée commode pour l'observation des phénomènes présentant un caractère cumulatif sous bombardement électronique (1), nous avons utilisé cette méthode pour l'étude de l'émission électronique secondaire du sulfure de cadmium.

Dans ce but, un certain nombre de modifications ont été apportées à la sonde électronique de manière à pouvoir former l'image, non seulement à l'aide des photons de cathodoluminescence ou des électrons secondaires et réfléchis issus de l'objet, mais également grâce aux variations locales du courant transmis par l'échantillon (*fig.* 1). Ce dernier, dont la température peut varier de façon continue en cours même d'irradiation depuis — 193°C jusqu'à + 200°C, est relié à la masse par l'intermédiaire d'une forte résistance. Le faisceau du tube cathodique sur lequel se forme l'image est alors modulé par les variations de tension aux bornes de cette résistance.

Quelle que soit la nature de l'objet examiné, nous avons toujours observé les mêmes évolutions au cours du bombardement :

1° L'émission secondaire locale diminue avant de se stabiliser. Le temps nécessaire pour obtenir cette stabilisation est d'autant plus court que la densité électronique incidente est plus élevée ou que la température est plus basse. Ce fait est mis en évidence par la figure 2 *a* : on forme, à faible grossissement (× 150), l'image d'une zone préalablement irradiée à un grossissement plus fort (× 500). Celle-ci qui, en chaque point, a reçu 8 fois plus d'électrons que les zones périphériques, apparaît sombre.

La perturbation ainsi créée possède une durée de vie très grande puisqu'elle est encore visible plusieurs jours après l'arrêt de l'excitation.

La figure 2 *b* représente l'image de la même région obtenue au moyen du courant transmis par l'échantillon. Elle est donc complémentaire de la précédente.

2° On ne constate aucune modification de la luminescence verte, alors que la bande rouge présente une faible atténuation.

Afin de préciser, quantitativement, les variations subies par le coefficient d'émission secondaire en cours d'irradiation, nous avons utilisé le dispositif expérimental représenté par la figure 3.

Le coefficient $\delta = I_s/I_p$ est obtenu par la mesure des courants I_s et $I_p - I_s$. En outre, on conserve la possibilité de former l'image de la zone irradiée au moyen des électrons transmis par l'échantillon.

Des mesures préliminaires effectuées avec des corps tels que le cuivre, l'or, l'argent et les halogénures alcalins nous ont fourni les valeurs de δ obtenues par d'autres auteurs [(2), (3)].

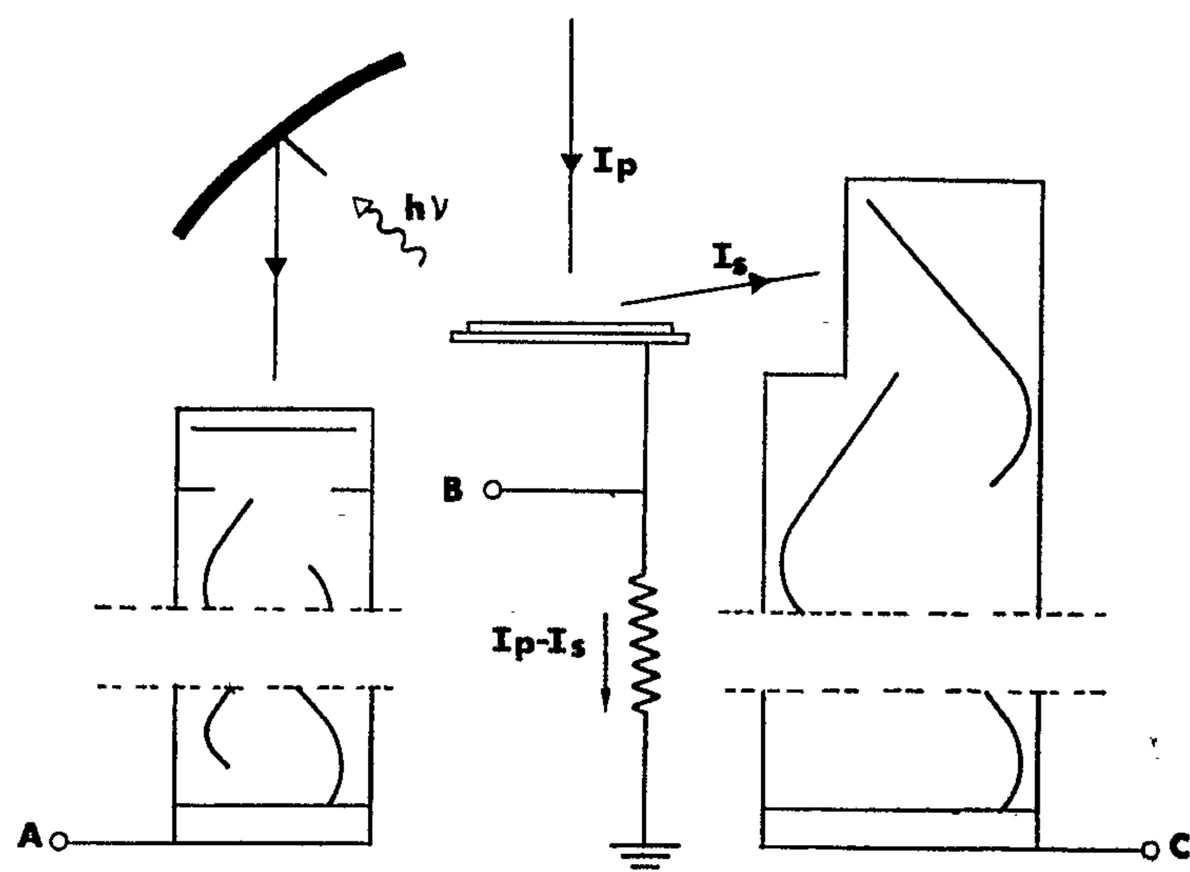
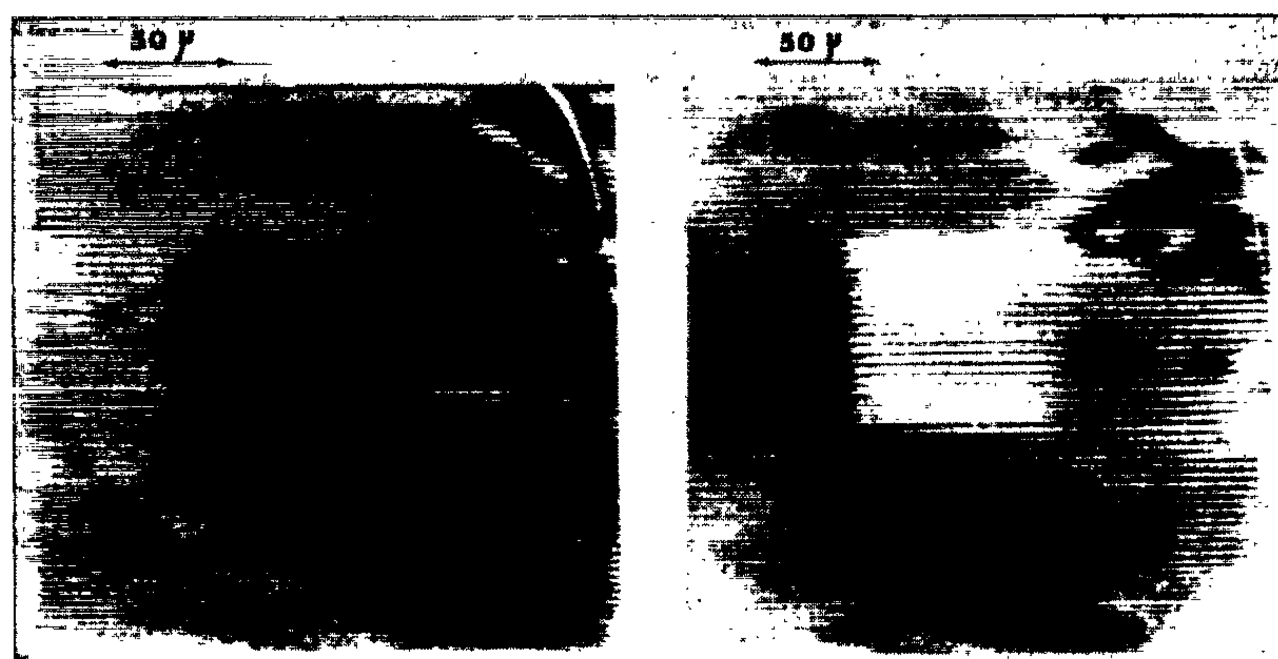


Fig. 1.

L'étude du sulfure de cadmium montre que le coefficient d'émission secondaire décroît d'environ 30 % en cours d'irradiation. Mais, pour une tension primaire de 5 kV, la valeur initiale de δ est liée à la structure de l'échantillon. Sensiblement égale à 1 avec un monocristal, elle est comprise entre 1,2 et 1,3 pour une couche vaporisée. Dans ce cas, les conditions de préparation et les traitements ultérieurs interviennent.



a *b*

Fig. 2.

La très longue durée de vie des perturbations créées et l'absence de modifications importantes des phénomènes de luminescence conduisent à attribuer ces évolutions de δ à l'interaction électron-réseau et non à une accumulation superficielle de charges négatives.

Nous pensons que ces effets résultent de la formation de charges positives dues à un appauvrissement local en électrons. Ces charges doivent provenir essentiellement de lacunes de soufre. En effet, de tels défauts

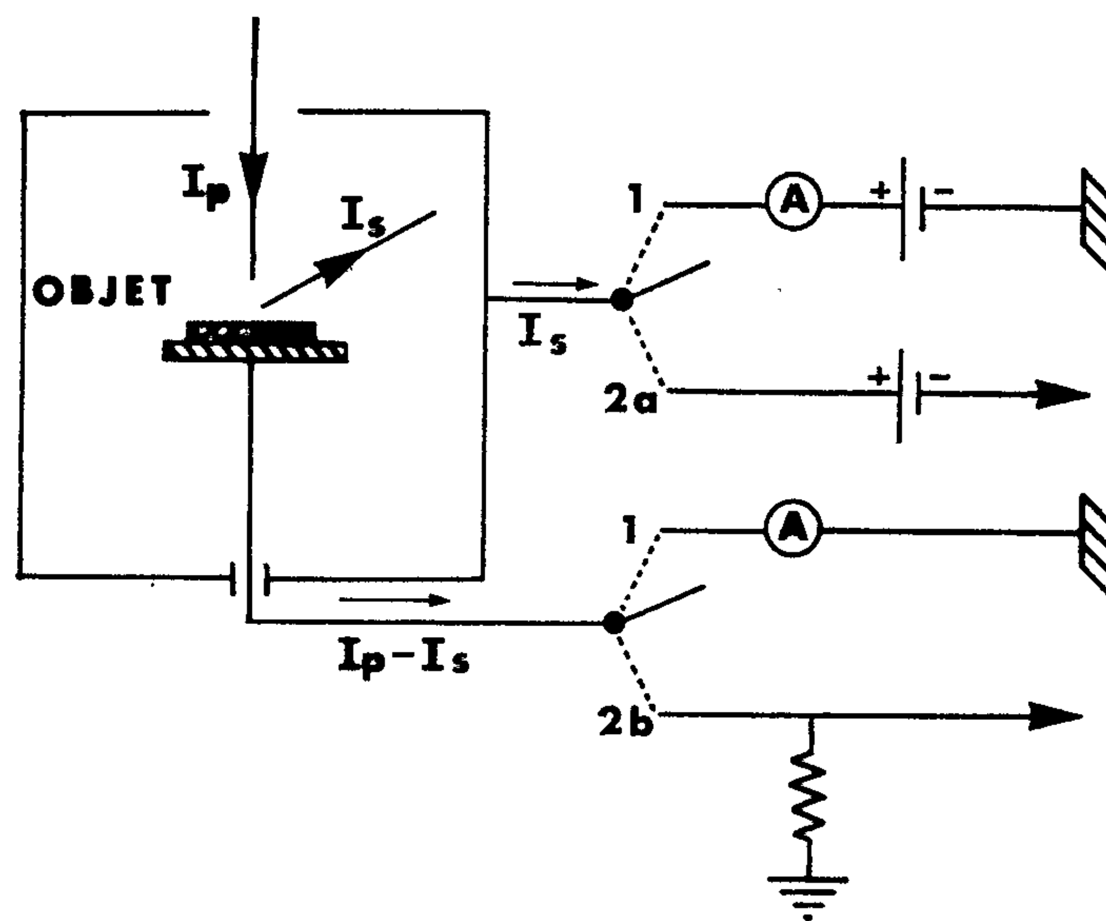


Fig. 3.

préexistent certainement dans les échantillons à l'état de centre F′ après capture de deux électrons. Ces derniers, moins liés que les électrons de valence, sont plus facilement extraits sous irradiation primaire. Les centres positifs ainsi créés sont alors bien localisés dans le réseau et incapables de migrer. D'autre part, le rôle des centres F′ dans la luminescence rouge a déjà été mis en évidence [4] et la diminution de concentration en ces défauts ponctuels doit provoquer l'affaiblissement observé de l'émission rouge.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) P. Pinard, *Thèse*, Lyon, 1964.
(2) K. G. Mac Kay, *Adv. in Electronics*, 1, 1948, p. 66.
(3) O. Hachenberg et W. Brauer, *Adv. in Electronics*, 11, 1959, p. 413.
(4) F. Davoine, R. Gauthier et A. Nouailhat, *J. Microsc.*, 2, 1963, p. 135.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon, Département de Physique.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Caractéristiques du plasma accéléré dans la machine « Pléiade ».* Note (*) de MM. **René Bardet**, **Térenzio Consoli** et **Richard Geller**, transmise par M. Francis Perrin.

Description des régimes de fonctionnement et des caractéristiques du faisceau de plasma accéléré dans la machine « Pléiade ».

1. Introduction. — Une étude théorique (1) nous a permis de prévoir qu'une structure composée par des gradients de champs magnétique statique et électromagnétique U. H. F. croisés était capable d'accélérer un plasma dans la direction des champs magnétiques décroissants si la résonance entre la fréquence U. H. F. et la fréquence gyromagnétique des électrons avait lieu dans la structure. Des vérifications expérimentales en régime pulsé (2) et en régime continu (3) obtenues sur la machine « Pléiade » ont été déjà publiées. De même, il a été prouvé que la même structure était capable de réfléchir ce plasma si ce dernier était injecté vers les champs magnétiques croissants, et que deux structures symétriques permettaient d'accumuler le plasma (4). L'étude de l'accumulation nous ayant fait développer une méthode de mesure permettant la détermination de la répartition spatiale du flux de particules, nous l'avons utilisée pour l'étude plus fine des régimes de l'accélérateur continu. L'objet de cette Note est de préciser les caractéristiques du plasma obtenu quand la structure fonctionne en accélérateur seulement.

2. Dispositif expérimental. — Il est schématisé sur la figure 1. En I se trouve la section accélératrice constituée d'une cavité cylindrique excitée en continu suivant le mode TE_{111}. Elle est placée dans un gradient de champ magnétique de telle sorte que la valeur du champ au centre de la cavité corresponde à la résonance entre la fréquence du mode excité (2 750 MHz) et la fréquence cyclotron des électrons. Le gaz est introduit à l'intérieur de la cavité et sur son axe au moyen d'un tube capillaire en quartz, relié à une fuite réglable.

En II une petite enceinte cubique sert au pompage, au relevé du potentiel flottant à l'intérieur du faisceau, et à la mesure du flux des particules accélérées. A cet effet on dispose d'une sonde en tungstène protégé par du quartz, et d'une cible pyrométrique constituée par une grille de fils de tungstène tendus perpendiculairement à l'axe du faisceau permettant le relevé de la carte du flux d'énergie. Chaque fil est terminé par un enroulement en boudin jouant le rôle d'isolant thermique.

Enfin la partie III se compose d'un analyseur électrostatique, variable en position autour de l'axe du faisceau, suivi d'un multiplicateur d'électrons, avec un pompage distinct.

3. Régimes de fonctionnement de l'injecteur Pléiade. — Suivant la quantité de gaz neutre introduit et le mode d'amorçage du plasma dans la cavité, on obtient trois régimes de fonctionnement caractéristiques.

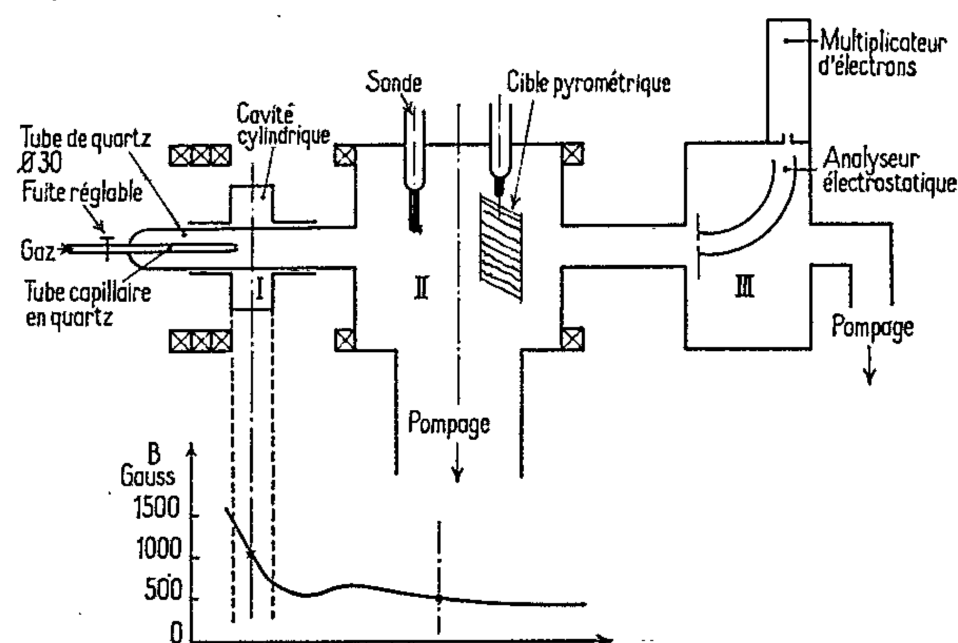


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Dans la gamme des « basses pressions » ($\lesssim 10^{-5}$ mm de mercure mesuré dans l'enceinte II) on peut amorcer deux régimes distincts. L'un (régime n° 1) est caractérisé par une ionisation dans le tube capillaire constituant l'arrivée du gaz (c'est-à-dire par une injection de

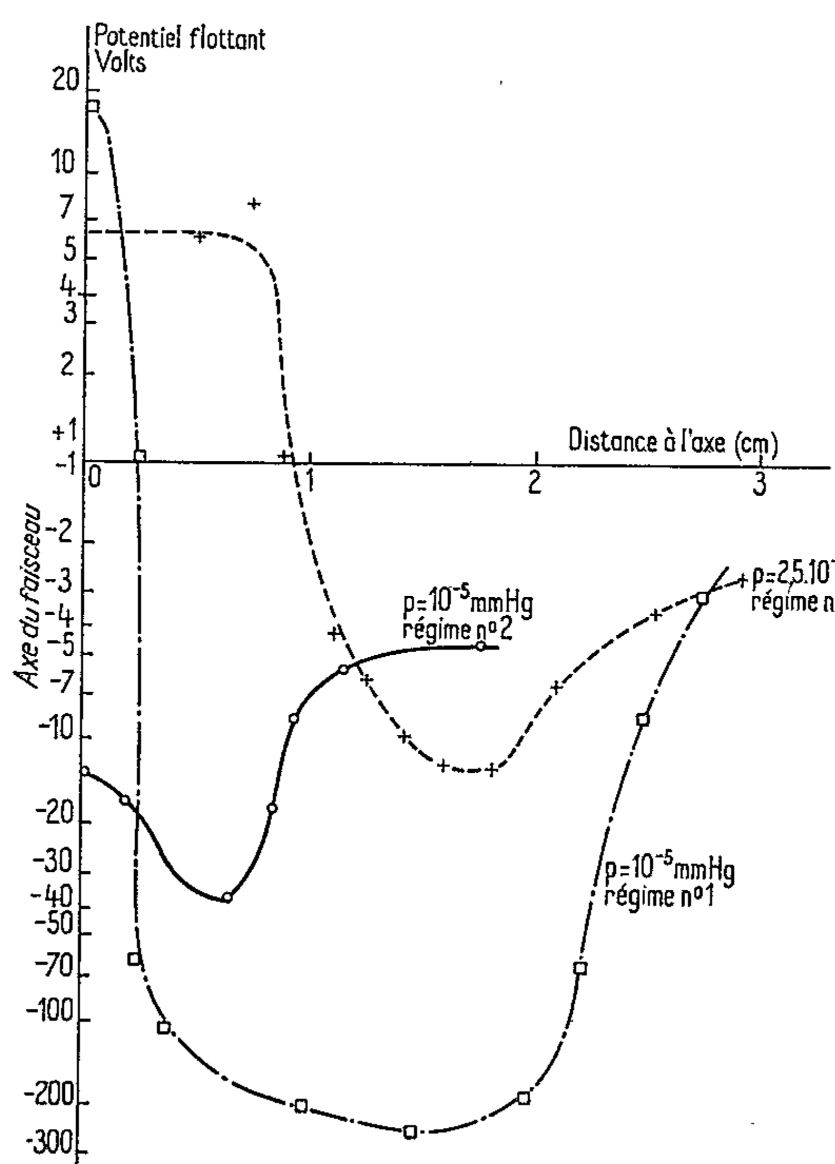


Fig. 2.

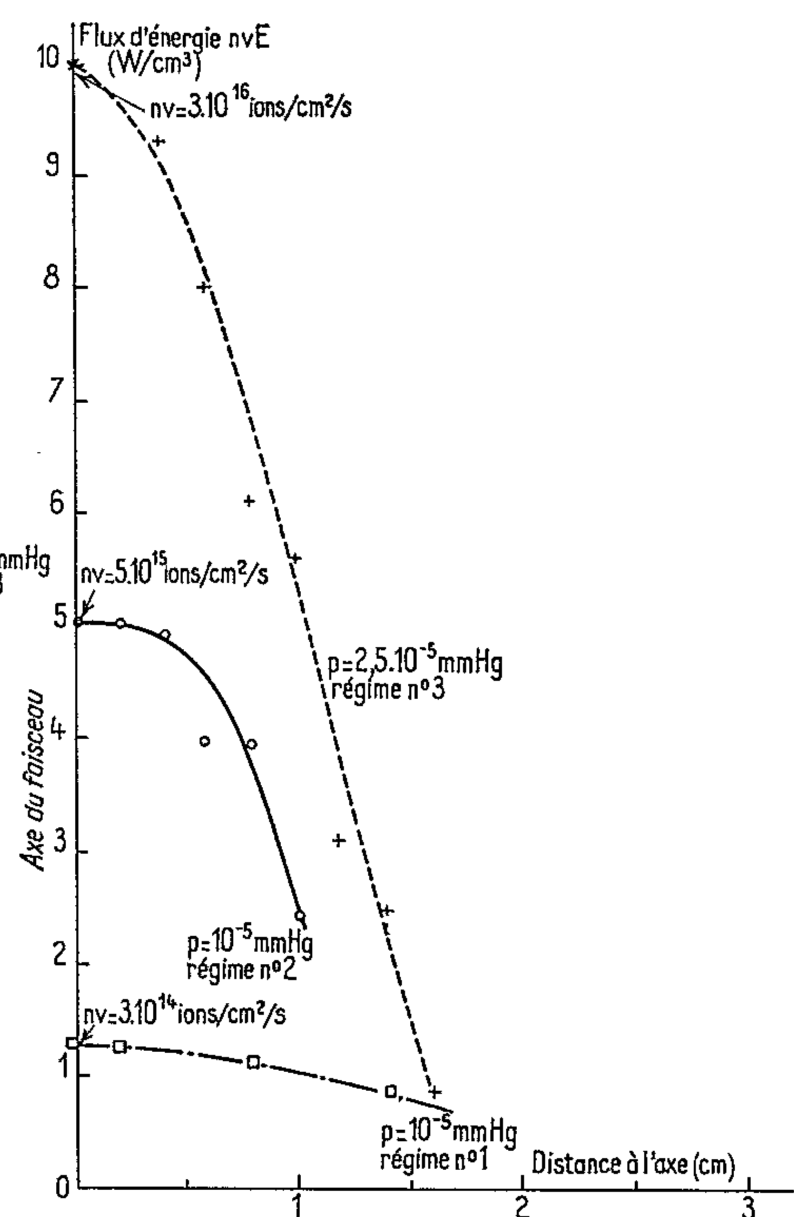


Fig. 3.

Fig. 2. — Distribution radiale du potentiel flottant. Argon.

Fig. 3. — Distribution radiale du flux d'énergie des ions A^+.

gaz ionisé dans la cavité, suivant l'axe de champ maximal), l'autre (régime n° 2) par une ionisation dans tout le tube de quartz traversant la cavité, la contribution de l'ionisation dans le tube capillaire étant faible devant celui-ci. Le premier régime donne des flux relativement faibles ($\lesssim 10^{15}$ ions/cm².s), mais des énergies très grandes ($\gtrsim 30$ keV) et s'accompagne d'un intense rayonnement X (200 r/h). Le second régime donne des flux plus grands ($10^{15} \lesssim n v \lesssim 10^{16}$) avec des densités et des énergies moyennes ($10^7 < n < 10^9$ e/cm³; $5\,\text{keV} \lesssim \text{E} < 15\,\text{keV}$); il s'accompagne d'un rayonnement X plus faible. Lorsqu'on introduit davantage de gaz neutre ($10^{-5} \lesssim p \lesssim 10^{-4}$ mm de mercure), le flux de

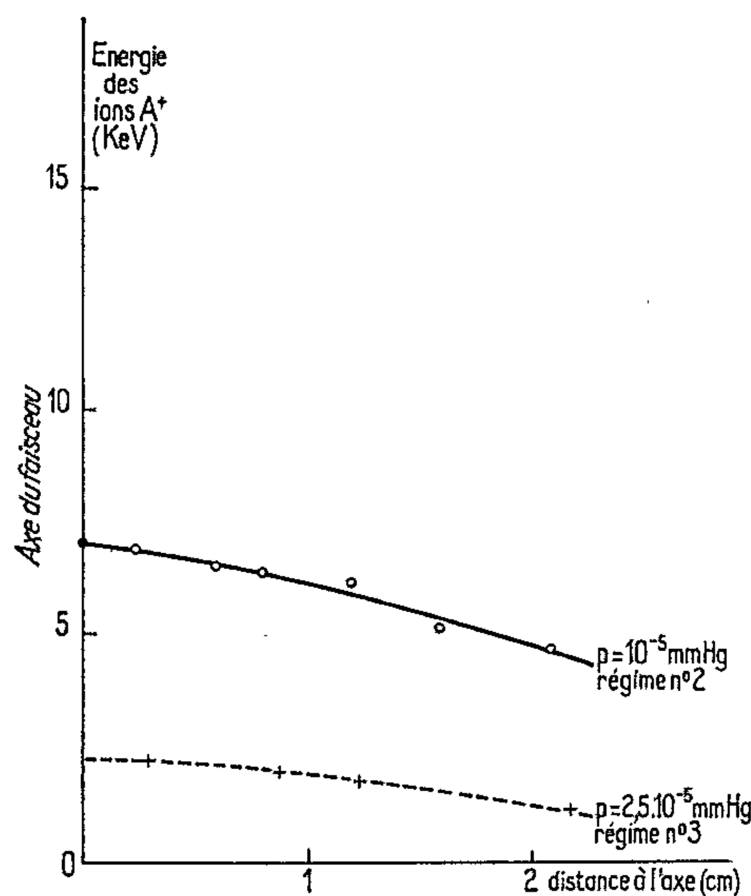


Fig. 4.

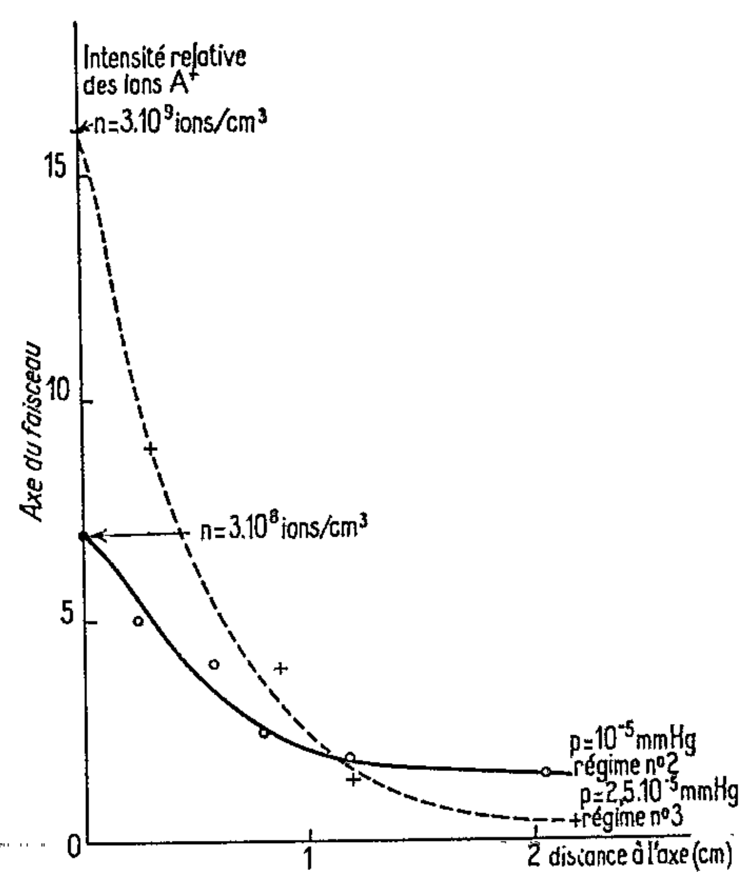


Fig. 5.

Fig. 4. — Distribution radiale de l'énergie des ions A⁺.

Fig. 5. — Distribution radiale de l'intensité des ions A⁺.

plasma augmente ($n v \gtrsim 10^{16}$) mais l'énergie des particules diminue ($1\,\text{keV} \lesssim \text{E} \lesssim 5\,\text{keV}$) et, par conséquent, la densité croît ($n > 10^9$); le rayonnement X est alors très faible. L'accroissement de la densité a pour conséquence de faire glisser la fréquence d'accord de la cavité (Δf jusqu'à 400 MHz), et de faire diminuer le champ magnétique pour lequel la résonance se produit. Dans ce régime (n° 3), il semble que la résonance se produise lorsque $\omega_{ce}^2 = \omega_{\text{H.F.}}^2 - \omega_p^2$ et non plus quand $\omega_{ce} = \omega_{\text{H.F.}}$.

4. Structure du faisceau de plasma. — *a. Distribution radiale du potentiel flottant* (*fig.* 2). — Dans un article antérieur ([3]), l'influence de la position de la zone de résonance $\omega_{ce} = \omega_{\text{H.F.}}$ à l'intérieur de la cavité a été décrite dans le cas du régime n° 1. La figure 2 montre que, quel que soit le régime, le potentiel flottant est plus positif vers l'axe qu'à la périphérie du faisceau. Ceci indique que les électrons orbitent à l'exté-

rieur du faisceau, alors que les ions migrent autour de l'axe, en accord avec les prévisions théoriques ([1]).

b. Distribution radiale du flux d'énergie (*fig.* 3). — Le flux d'énergie du faisceau mesuré par la radiance des fils de tungstène est représenté sur la figure 3. Le profil s'accentue en passant du régime n° 1 au régime n° 3; ceci semble indiquer que les ions remplissent d'autant plus le tube de plasma que leur énergie est plus grande. La comparaison des figures 2 et 3 montre que la contribution des électrons à l'échauffement des fils semble faible puisque le flux d'énergie décroît vers la périphérie.

c. Distribution radiale de l'énergie des ions (*fig.* 4). — Les claquages dus aux fortes tensions nécessaires à l'analyse des ions de grandes énergies (30 keV) du régime n° 1, n'ont pas permis d'en relever le profil d'énergie. Néanmoins pour les régimes n°s 2 et 3 la figure 4 montre que le profil d'énergie est d'autant plus accentué que la pression est basse. En comparant les résultats des figures 3 et 4 on peut dire que la densité des particules a plus d'influence sur le profil du flux d'énergie, que leur énergie.

d. Distribution radiale de l'intensité des ions (*fig.* 5). — La figure 5 donne l'intensité relative des ions en fonction du rayon dans le cas des régimes n°s 2 et 3, relevée sur l'analyseur électrostatique. L'accentuation du profil quand on passe du régime n° 2 au régime n° 3 confirme la dernière remarque du paragraphe *c*.

5. Conclusions. — Des différents relevés expérimentaux on peut déduire que :

— les électrons spiralent autour des ions répartis au voisinage de l'axe du faisceau;

— le diamètre du tube rempli par les ions s'accroît avec leur énergie;

— les ions sont plus nombreux et plus énergétiques sur l'axe (région où le champ de charge d'espace dans la cavité est maximal);

— le diamètre du faisceau augmente avec la pression et avec l'énergie transversale des électrons.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, Note C. E. A. n° 490, 1964.
([2]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Fusion nucléaire*, 4, n° 1, mars 1964, p. 48-51.
([3]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Phys. Lett.*, 10, n° 1, 15 mai 1964, p. 67.
([4]) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1044.

(*C. E. N. Saclay, Services de Physique appliquée.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'émission de* He-Ne.

Note (*) de Mlle **Janine Fache**, présentée par M. Jean Lecomte.

Quatre bandes, qui semblent attribuables à l'ion $He-Ne^+$, ont été observées vers 4 238 Å. Les bandes correspondantes ont été observées avec le mélange de néon et d'hélium 3.

Un premier compte rendu sur l'analyse de la structure de rotation du spectre de l'ion $He-Ne^+$ se trouve dans une Note précédente [1]. L'étude systématique en a été continuée dans les laboratoires de M. le Professeur Schüler à Göttingen (Allemagne Fédérale).

La source est encore constituée par une cathode creuse, refroidie dans l'air liquide avec une proportion du mélange 1/1, sans changement, mais avec une pression et une intensité légèrement modifiées et portées respectivement à 6 mm de mercure et 65 mA.

Avec des poses de 5 h, des spectrogrammes permettent de constater l'existence de deux bandes, attribuables à l'ion $He-Ne^+$, dont les têtes se trouvent à 4 235,8 et 4 261,6 Å; la bande 4 235,8 Å avait déjà été signalée dans des articles antérieurs [2]. Des poses de 12 h et plus nous confirment l'existence de ces deux bandes et nous révèlent deux bandes supplémentaires, attribuables à l'ion $He-Ne^+$, et qui n'ont pas encore été signalées dans la littérature. Leurs têtes se situent à 4 216,6 et 4 203,2 Å. Il semble qu'il existe encore une bande à 4 194,8 Å, mais d'intensité si faible qu'il est difficile d'affirmer absolument son existence.

Toutes ces bandes sont dégradées vers le rouge, sauf la bande à 4 261 Å, qui se présente sous la forme d'un pic non résolu (branche Q), entouré de deux branches à peu près symétriques et très bien résolues. Ceci est dû au fait que les valeurs de B' et B'' sont à peu près égales. La structure fine de rotation s'observe bien pour toutes les autres bandes. La répartition de l'intensité dans les branches reste identique pour toutes les bandes dégradées vers le rouge.

Les mesures de l'ensemble ont été reprises au comparateur à deux microscopes directement sur les plaques. La grosseur du grain des émulsions qui sont très sensibles, laisse cependant espérer une précision de pointé de 5 μ dans les cas les plus défavorables. La dispersion, variable tout le long de la plaque, a été déterminée avec grande précision à l'aide d'un spectre au fer et des raies atomiques présentes dans le spectre lui-même. Elle apparaît de l'ordre de 0,78 à 0,88 Å/mm. La précision sur les nombres d'ondes est, par suite, de 2 à 5.10^{-2} cm^{-1} dans ce domaine.

La détermination des constantes de rotation, d'après la méthode des relations de combinaison développée dans Herzberg [3], a donné des résultats en accord avec les équations des différentes branches trouvées expérimentalement.

Les branches R et P des quatre bandes certaines, peuvent être représentées par les équations suivantes (en cm^{-1}) :

1. $\nu = 23\,455,10 + 2,70_2\,m - 0,034\,m^2$;
2. $\nu = 23\,591,45 + 2,73_4\,m - 0,190\,m^2$;
3. $\nu = 23\,701,40 + 3,02_0\,m - 0,289\,m^2$;
4. $\nu = 23\,779,40 + 2,89_2\,m - 0,380\,m^2$,

où $m = J + 1$ pour R et $m = -J$ pour P.

Les valeurs des constantes de rotation trouvées sont :

B.	B″.
1,334	1,368
1,371	1,461
1,366	1,655
1,256	1,636

Les mêmes expériences ont été répétées avec un mélange de l'isotope 3 de l'hélium et de néon. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, nous obtenons un spectre de bandes tout à fait comparable au précédent. Ces bandes sont, elles aussi, dégradées vers le rouge, sauf 4 265,10 Å qui se présente sous la forme d'un pic entouré de deux branches symétriques, de la même façon que la bande 4 261 Å dans ce qui précède.

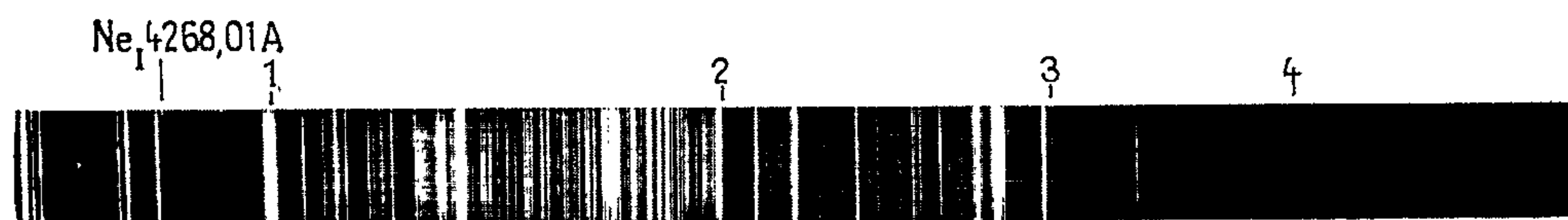


Fig. 1 : Spectre du mélange ^{4}He-Ne

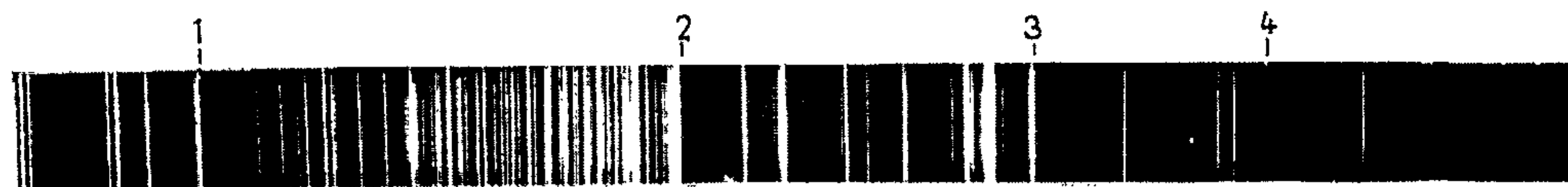


Fig. 2 : Spectre du mélange ^{3}He-Ne

Les têtes se situent respectivement à 4 265,1 Å; 4 237,6 Å; 4 217,0 Å; 4 203,2 Å.

Seules les bandes 3 et 2 présentent une intensité suffisante pour que la structure de rotation ait pu en être étudiée directement en détail. Les mêmes méthodes que plus haut conduisent aux équations suivantes (en cm^{-1}) :

2. $\nu = 23\,579,15 + 3,43_8\,m + 0,238\,m^2$;
3. $\nu = 23\,697,15 + 3,857\,m + 0,355\,m^2$.

B′.	B″.
1,600	1,838
1,751	2,106

On peut vérifier le résultat attendu :

$$\frac{B''}{B'} = \rho^2 \quad \text{à } 1\% \text{ près}, \qquad \text{où} \quad \rho = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} = 1,273.$$

La correspondance de plusieurs raies qui appartiennent, à coup sûr, à la branche R, a permis d'obtenir pour la bande 4 par extrapolation, la valeur de ν_0 suivante :

$$4. \quad \nu_0 = 23\,778,84 \text{ cm}^{-1}.$$

Il est à signaler que chaque raie de rotation du spectre de ^{3}He-Ne se dédouble en deux composantes d'intensités légèrement différentes, dont l'écartement est constant tout le long du spectre et égal à 0,30 cm^{-1}. On est tenté d'attribuer ce dédoublement au spin nucléaire de ^{3}He, mais la théorie détaillée n'a pas été faite.

De toutes ces expériences, il est encore difficile de tirer des conclusions certaines sur les niveaux de vibration, qui entrent en jeu, et sur la nature des transitions. Il semble qu'aucun ensemble de bandes n'ait de niveau commun. L'hypothèse la plus probable est celle d'une séquence. La valeur des déplacements isotopiques de l'origine laisse penser que la bande 4 serait la bande O-O.

L'étude de bandes situées dans le domaine 4100 Å apportera certainement de précieux renseignements complémentaires.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2145.

(2) Druyvesteyn, *Nature*, 28, 1931, p. 1076.

(3) Herzberg, *Molecular Spectra*, 2, IV-3.

(*Institut de Physique de Lille*
et *Forschungstelle für Spektroskopie in der Max Planck Gesellschaft, Göttingen, Allemagne Fédérale.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'émission de bandes dans la flamme atomique azote-chlorure de soufre.* Note de M. **Guy Pannetier**, Mlle **Odile Dessaux**, Mme **Irène Arditi** et M. **Pierre Goudmand**, transmise par M. Georges Champetier.

Un nombre important de bandes — inconnues jusqu'ici — ont été observées dans une flamme atomique d'azote sur Cl_2S. Les auteurs suggèrent que l'émetteur responsable en soit le radical NS ou la molécule NS_2.

Dans de précédentes publications trois d'entre nous et N. Tavernier, avaient rendu compte de l'émission d'un système de bandes attribuées à la molécule NS [1]. Ces bandes étaient obtenues par réaction de l'azote atomique sur H_2S et D_2S par la technique classique des flammes atomiques.

Nous avons repris ce travail dans des conditions plus favorables :

L'azote atomique est obtenu avec un rendement plus élevé grâce à l'utilisation d'une cavité résonnante analogue à celle décrite par M. Peyron [2] et d'un générateur d'hyperfréquences dans la bande de 2 450 Mc/s avec une puissance moyenne de sortie de 60-80 W.

A H_2S est substitué Cl_2S, produit commercial très pur; enfin un spectrographe à optique de verre très lumineux Huet B II est employé avec des plaques Kodak O*a*O et O*a*F.

La réaction apparaît sous forme d'une flamme gris bleu d'intensité relativement importante et toujours bien localisée dans la chambre à réaction en quartz.

Les spectres obtenus montrent un nombre important de bandes apparaissant la plupart avec une structure de raies, certaines semblant diffuses. En outre, sont émises des bandes bien connues des molécules N_2 et N_2^+ et de l'impureté CN.

Nous avons mesuré avec une précision moyenne de 0,2 Å les longueurs d'onde de ces bandes — toutes dégradées vers le rouge — par comparaison avec des arcs au fer ou au cuivre.

Nous en donnons ci-après la liste par longueurs d'onde croissantes.

Le classement de ces bandes est en cours et seul pourra permettre une attribution définitive. Cependant, nos travaux antérieurs [1] nous permettent d'affirmer que l'émetteur responsable est, soit le radical diatomique NS — quoique les bandes connues de cette molécule soient absentes du spectre — soit la molécule triatomique NS_2.

Enfin, il n'est pas exclu qu'on se trouve en présence de plusieurs systèmes différents ayant pour origine ces deux molécules ou l'une d'entre elles.

λ (Å).	ν vide (cm⁻¹).	Intensités relatives.	λ (Å).	ν vide (cm⁻¹).	Intensités relatives.
3931,6	25427	1 *s*	4479,5	22318	4 *s*
3937,3	25391	2 *s*	4518,0	22127	3 *d*
3943,0	25354	6 *s*	4522,0	22108	3 *d*
3964,0	25220	5 *s*	4549,0	21977	2 ?
3986,0	25081	1 *d*	4551,8	21963	5 *s*
3993,9	25031	2 *d*	4563,9	21905	3 *s*
4006,6	24952	1 ?	4572,7	21863	1 ?
4013,0	24912	1 ?	4579,8	21829	4 *s*
4021,9	24857	1 ?	4602,0	21724	1 ?
4036,8	24765	3 *s*	4610,1	21685	5 *s*
4041,2	24738	2 *s*	4617,3	21652	4 *s*
4043,5	24724	6 *s*	4644,8	21523	4 *d*
4054,7	24656	4 *d*	4651,6	21492	3 *d*
4060,9	24618	3 *d*	4669,8	21408	3 *s*
4076,3	24525	2 ?	4682,3	21351	3 *d*
4080,2	24502	5 ?	4699,3	21274	2 ?
4112,3	24310	1 *s*	4710,0	21225	3 *s*
4129,2	24211	6 *s*	4739,1	21095	1 ?
4152,5	24075	6 *s*	4747,7	21057	4 *s*
4192,6	23845	5 *s*	4791,5	20865	5 *s*
4247,1	23539	1 *s*	4822,7	20729	2 ?
4264,0	23446	2 ?	4834,1	20681	1 ?
4272,0	23402	2 ?	4841,7	20648	1 ?
4285,3	23329	3 *s*	4860,8	20567	4 ?
4307,8	23207	3 ?	4880,8	20483	3 ?
4310,3	23194	5 *s*	4891,2	20439	5 ?
4329,4	23091	1 ?	4907,6	20371	3 ?
4331,8	23079	6 *s*	4929,7	20279	4 ?
4353,8	22962	2 ?	4936,4	20252	4 ?
4357,0	22945	5 *s*	4947,0	20209	4 ?
4393,3	22756	4 *d*	4959,4	20158	4 ?
4418,8	22624	2 ?	4975,0	20095	3 ?
4434,6	22544	4 *s*	4989,0	20039	4 ?
4471,6	22357	1 ?	4999,9	19995	4 ?

N. B. : *s*, structure visible nettement; *d*, apparence diffuse.

(¹) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et N. Tavernier, *J. Chim. Phys. Fr.*, 1964, p. 395.
(²) M. Peyron, *J. Chim. Phys. Fr.*, 1962, p. 99.

(*Laboratoire de Chimie X, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet laser dans l'antimoniure de gallium par bombardement électronique.* Note (*) de MM. **Claude Benoit a la Guillaume** et **Jean-Marie Debever**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons observé à 20 et 4°K la lumière émise par un échantillon d'antimoniure de gallium bombardé par un faisceau d'électrons de 15 kV. Pour un courant d'électrons supérieur à 300 μA, on obtient l'effet laser.

Le GaSb est le seul composé [III-V] dans lequel l'effet laser n'ait pas encore été observé. De récentes expériences ([1]) ont permis de mettre en évidence un affinement de la raie de recombinaison spontanée par émission stimulée.

L'échantillon de GaSb assez pur ($n = 2.10^{17}$ cm^{-3}) est bombardé sur sa face horizontale clivée, les deux faces verticales distantes de 110 μ étant polies optiquement. L'échantillon est collé à la graisse à vide à l'extrémité d'un cryostat et maintenu à la température de 77, 20 ou 4°K.

La lumière émise par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur Perkin-Elmer à réseau 75 traits/mm, de résolution 2 500 pour une fente d'entrée de 100 μ, puis à la sortie du spectroscope sur une cellule photovoltaïque à antimoniure d'indium refroidie à 77°K.

Les impulsions de courant électronique sont de 1 μs, la fréquence de répétition varie de 300 à 3 000 Hz. L'effet laser est obtenu en augmentant

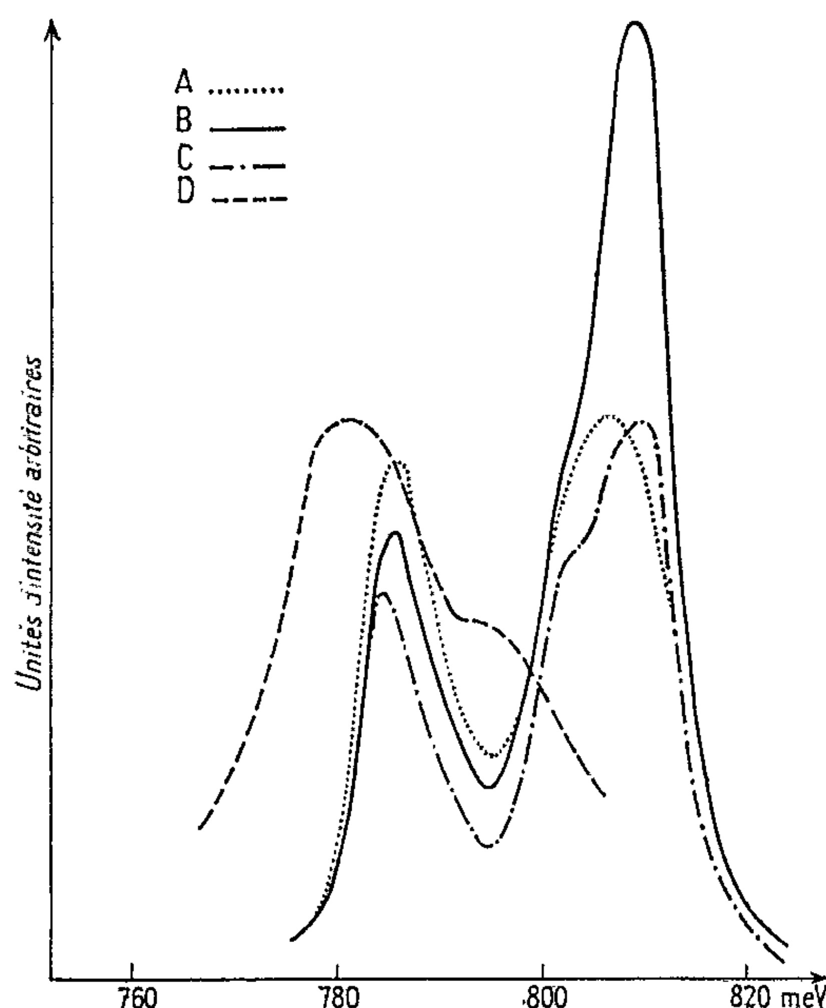


Fig. 1. — Émission spontanée de GaSb sous excitation électronique.
(*a*) 20°K, excitation faible; (*b*) 20°K, excitation forte; (*c*) 4°K; (*d*) 77°K.

le taux d'injection par l'intermédiaire du courant électronique. Pour les courants inférieurs à 300 μA (courant dont une certaine partie, que nous connaissons mal, est reçue effectivement sur la partie utile de l'échantillon), on obtient la raie de recombinaison spontanée (*fig.* 1).

Nous interprétons, comme Johnson, Filinski et Fan ([2]) la raie de plus haute énergie (809 meV à 20°K, 810 meV à 4°K) comme la raie de recombinaison directe des paires électrons-trous. Dans l'article cité ci-dessus, cette raie n'avait pas été observée par émission, le taux d'injection étant trop faible, mais par absorption. L'épaulement observé sur le flanc basse énergie de cette raie, visible à 20°K et encore plus à 4°K (804 meV)

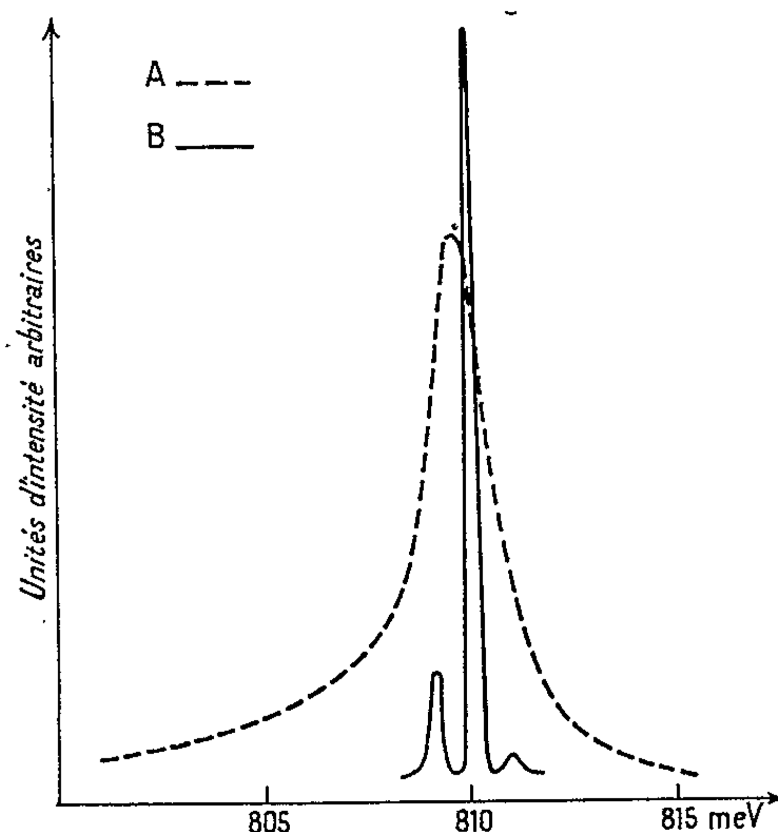


Fig. 2. — Émission stimulée de GaSb à 20°K sous excitation électronique.
(*a*) superradiance, résolution 2 500;
(*b*) effet laser, résolution 6 000, on observe trois modes.

s'interprète comme un exciton piégé sur une impureté, la raie de plus basse énergie comme une raie d'impureté. Des expériences actuellement en cours doivent préciser s'il s'agit d'un niveau donneur ou accepteur.

En augmentant le courant électronique, on sature la transition sur le niveau d'impureté et l'on favorise la raie intrinsèque.

Vers 300 μA, la raie s'affine (*fig.* 2), son maximum se déplace vers les hautes énergies et croît supralinéairement en fonction du courant d'excitation, puis les modes longitudinaux apparaissent pour un courant de 350 μA.

La distance entre modes est 0,9 meV, donc, comme

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{2\,d\bar{n}},$$

ceci donne $\bar{n} = 6{,}2$ comme

$$\bar{n} = n_0 - \lambda\frac{dn}{d\lambda}$$

et que $n_0 = 3{,}9$, le terme $dn/d\lambda$ est grand et négatif.

La largeur des modes est limitée par la résolution du spectroscope. Nous avons obtenu une réduction appréciable du seuil à 4°K. Les expériences effectuées à 77°K se sont revélées négatives.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) C. Chipaux, G. Duraffourg, J. Loudette, J. P. Noblanc et M. Bernard, Communication au *Colloque sur la Recombinaison radiative*, Paris, juillet 1964.

(2) E. J. Johnson, I. Filinski et H. Y. Fan, *Proceedings of the International Conference on the Physics of Semi-conductors*, Exeter, July 1962.

(*Laboratoire de l'École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de noirs de carbone par résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Alphonse Charlier** et **Pierre Taglang**, transmise par M. Louis Néel.

1. Introduction. — Nous avons précédemment ([1]) interprété la courbe de résonance paramagnétique hyperfréquence d'un noir de carbone HAF Philblack O, oxydé 24 h à l'acide nitrique ([2]) comme la superposition de deux courbes de résonance (X_1 et X_2) approximativement lorentziennes (*fig.* 1). Ces courbes ont le même facteur de Landé g qu'un électron libre (g voisin de 2). Les largeurs des deux raies sont différentes, elles ont pour valeurs respectivement 88 gauss (X_1) et 4 gauss (X_2), à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Ces résultats nous ont conduits à étudier le comportement hyperfréquence d'un même noir Philblack O à température ambiante et sous pression atmosphérique en fonction du temps d'oxydation. Tous les noirs étudiés au cours de cette étude ont subi le même traitement d'oxydation à l'acide nitrique. Ils ont été préparés par M. Lahaye ([3]).

2. Méthodes expérimentales utilisées. — L'appareil, de marque Varian, travaille en détection de phase, ce qui a permis d'enregistrer la première dérivée de la courbe d'absorption. Il était équipé d'une cavité rectangulaire TEO 12 de facteur de surtension $Q \simeq 7500$.

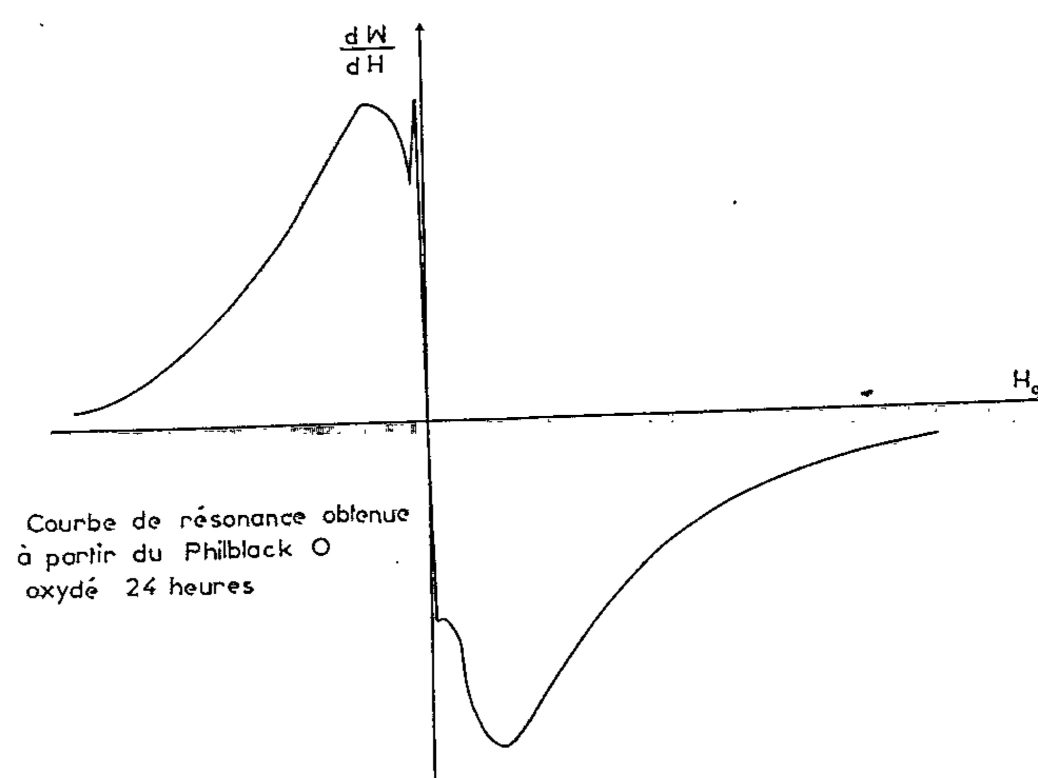


Fig. 1.

Pour la petite raie X_2 nous avons adapté les balayages du champ magnétique continu et du champ magnétique à 100 kc/s pour éliminer la raie large X_1.

Les variations thermiques de X_1 et X_2 entre 100 et 500°K ont été obtenues à l'aide d'un courant d'azote, chauffé ou refroidi, passant dans

la cavité. Nous avons préalablement étudié les variations du Q de la cavité en fonction de la température.

Les températures ont été mesurées, par couple thermoélectrique étalonné, au voisinage immédiat de la substance. Les valeurs des susceptibilités X_1 et X_2 ont été déterminées par la méthode du premier moment, méthode applicable puisque la forme des courbes obtenues est la même pour tous les noirs étudiés, quelle que soit la température de l'échantillon.

3. Variations de X_1 et X_2 en fonction du temps d'oxydation. — *Raie large* X_1. — Tous les noirs étudiés présentent cette raie large. La valeur [4] de X_1 qu'on peut en déduire est constante et indépendante de la durée du traitement d'oxydation, durée comprise entre o et 48 h. La largeur de raie n'est pas affectée par le temps d'oxydation.

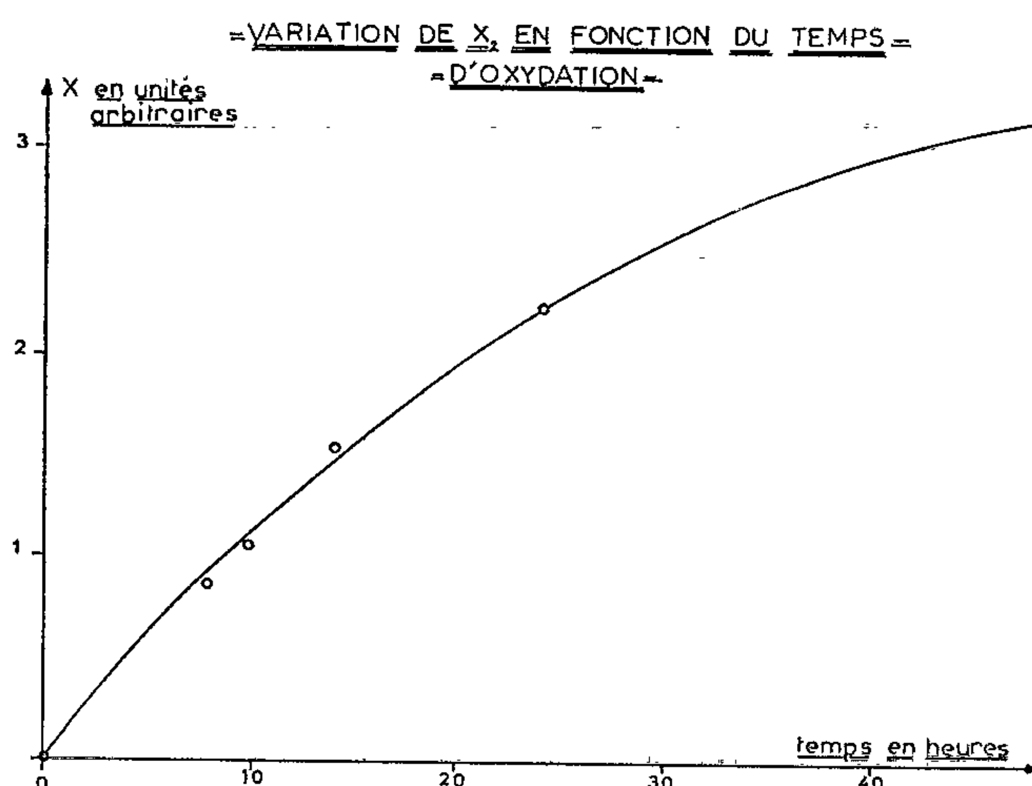


Fig. 2.

Raie étroite X_2. — X_2 croît avec le temps d'oxydation (*fig.* 2). Elle ne peut pas être mise en évidence sur le Philblack O initial, non oxydé. La largeur de raie reste constante, la valeur de la susceptibilité obtenue par comparaison avec la raie large correspond à environ $10^{-3} X_1$.

Nous pouvons donc affirmer que X_2 est spécifique aux noirs oxydés alors que X_1 caractérise le noir. Les variations thermiques de X_1 et X_2 devaient nous permettre de préciser la différence entre les deux susceptibilités.

4. Variations thermiques. — Les échantillons étudiés (PO oxydé 12, 24 et 48 h) ont été préalablement dégazés sous vide de quelques millimètres de mercure à une température de 200°C afin d'éliminer les effets dus au dégazage [1]. Pour éviter toute action de l'oxygène de l'air, les tubes contenant les noirs ont été scellés sous vide.

Raie large X_1. — Dans un domaine de température compris entre 100 et 500°K, la forme (largeur, surface, facteur de Landé) de la raie large X_1

reste constante. X_1 correspond à un paramagnétisme indépendant de la température.

Raie étroite X_2. — Dans le même domaine de température X_2 (*fig.* 3) suit une loi de Curie de la forme $X_2 = C/(T - \theta)$, avec $\theta \simeq 60^o K$. Des études en cours aux très basses températures doivent permettre de définir ce paramagnétisme. Aux erreurs expérimentales près, la valeur de θ est indépendante de la durée du traitement d'oxydation. La largeur de raie et le facteur de Landé ne varient pas de façon mesurable.

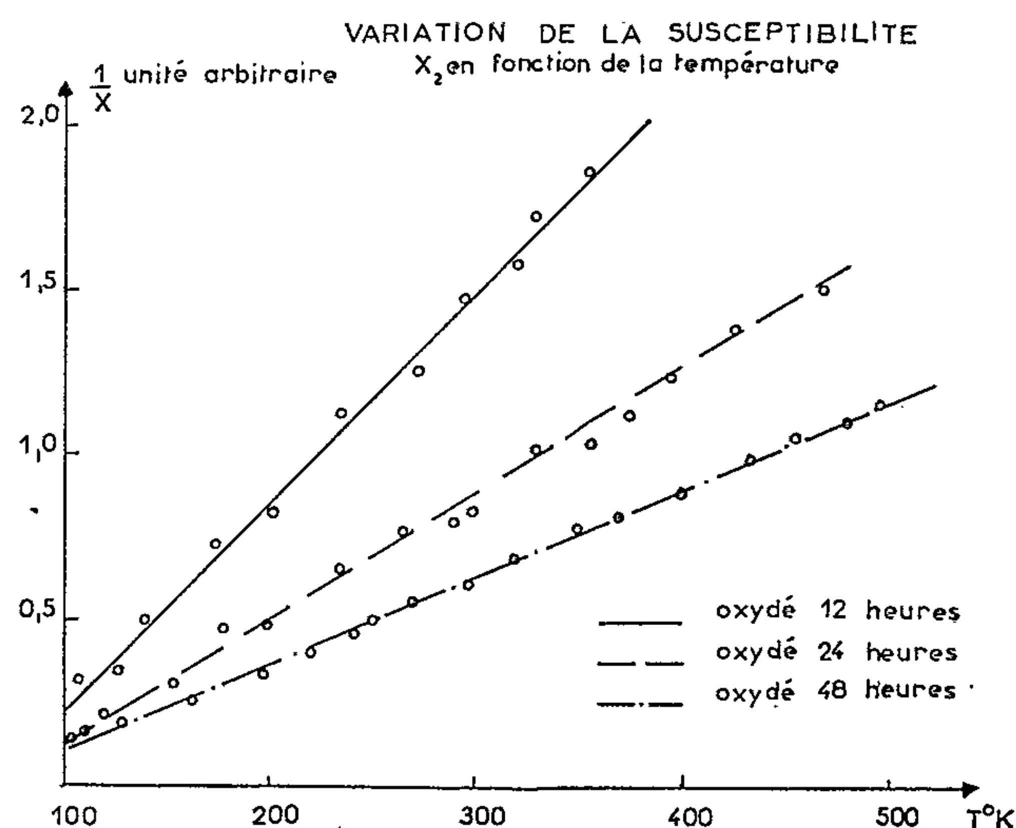


Fig. 3.

5. Conclusion. — L'oxydation à l'acide nitrique crée de nouveaux centres paramagnétiques, différents de ceux existants dans le noir de carbone initial.

Le paramagnétisme constant du noir initial peut être interprété si nous admettons avec Haering et Wallace ([5]), Marchand [([6]), ([7])] que l'expression de la densité des niveaux d'énergie est

$$N(E) = A\,|E|, \quad \text{avec } A = 179.10^{12}\ \text{cm}^{-2},\ \text{eV}^{-1}, \quad \text{Modèle bidimensionnel;}$$
$$A = 53.10^{20}\ \text{cm}^{-3},\ \text{eV}^{-1}, \quad \text{Modèle tridimensionnel.}$$

Ceci est valable pour un noir de carbone turbostratique tel que le Philblack O où il suffit de considérer les interactions entre atomes de carbone voisins dans un même plan.

Si nous assimilons notre noir à un semi-conducteur intrinsèque, nous pouvons calculer la susceptibilité paramagnétique des électrons de spin

$$X_p = -\mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N(E)\,\frac{\partial f}{\partial E}\,dE,$$

μ_B, magnéton de Bohr;

$$f_0(E) = \left[1 + \exp\frac{E - \xi}{kT}\right]^{-1},$$

$f_0(E)$, fonction de distribution de Fermi.

1° *Calcul du potentiel chimique électronique* ξ. — Il s'obtient en écrivant la constance du nombre total d'électrons du solide ([8])

$$2\int n_2(\mathrm{E})\,d\mathrm{E} = \int \frac{2n_1(\mathrm{E})\,d\mathrm{E}}{1+\exp\frac{\mathrm{E}-\xi}{k\mathrm{T}}} + \int \frac{2n_2(\mathrm{E})\,d\mathrm{E}}{1+\exp\frac{\mathrm{E}-\xi}{k\mathrm{T}}}.$$

Soit, si $\Delta\mathrm{E}$ est l'énergie de séparation entre les deux niveaux, et en prenant l'énergie nulle au fond de la bande 1

$$\int_0^{\infty} \mathrm{E}\,e^{-\frac{\mathrm{E}-\xi}{k\mathrm{T}}}\,d\mathrm{E} = \int_{-\infty}^{-\Delta} (-\Delta\mathrm{E}-\mathrm{E})\,e^{\frac{\mathrm{E}-\xi}{k\mathrm{T}}}\,d\mathrm{E}.$$

On obtient, tous calculs faits, $\xi = -\Delta\mathrm{E}/2$.

2° *Valeur de la susceptibilité paramagnétique* X_p :

$$\mathrm{X}_p = -2\mu_{\mathrm{B}}^2 \int \frac{\partial f_0}{\partial \mathrm{E}}\, n(\mathrm{E})\,d\mathrm{E} = -2\mu_{\mathrm{B}}^2 \mathrm{A} \int |\mathrm{E}|\, \frac{\partial f_0}{\partial \mathrm{E}}\,d\mathrm{E}$$

en utilisant la relation de récurrence

$$-\int_0^{\infty} \Phi(\mathrm{E})\,\frac{\partial f_0}{\partial \mathrm{E}}\,d\mathrm{E} = \Phi(\xi) + 2\sum_{n=1}^{\infty} c_{2n}(k\mathrm{T})^{2n}\left(\frac{d^{2n}\Phi(\xi)}{d\mathrm{E}^{2n}}\right)_{\mathrm{E}=\xi},$$

avec

$$c_{2n} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1}}{s^{2n}},$$

on obtient $\mathrm{X}_p = \mathrm{A}\mu_{\mathrm{B}}^2\,\Delta\mathrm{E}$, donc indépendante de la température.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) A. Charlier, H. Danan et P. Taglang, *R. G.*, *C.* 41, 1964, p. 423.

([2]) J. B. Donnet et G. Henrich, *R. G. C.*, 36, 1959, p. 1017; V. A. Garten et G. K. Sutherland, *Proceed of the 3rd Rubber Technologie*, 1954, p. 536; V. A. Garten et D. E. Weiss, *Austral. J. Chim.*, 8, 1955, p. 68.

([3]) J. Lahaye, *Thèse Docteur Ingénieur*, Strasbourg, 1964.

([4]) A. Charlier, H. Danan et P. Taglang, *Détermination du nombre de centres paramagnétiques en résonance paramagnétique électronique* (à paraître au *Journal de Physique*).

([5]) R. R. Haering et P. R. Wallace, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 253.

([6]) A. Marchand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3070.

([7]) A. Marchand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3296.

([8]) A. H. Wilson, *The theory of Metals*, Cambridge University Press, 1958, p. 151.

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre d'électrons de basse énergie émis au cours de la transmutation du tungstène* 187 *en rhénium* 187. Note (*) de Mme **Claire Sébille** et M. **François Widemann**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude à l'aide de deux spectrographes magnétiques semi-circulaires, avec et sans préaccélération, du spectre d'électrons émis au cours de la transmutation $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$, dans l'intervalle d'énergie 23-135 keV. On a pu établir l'existence de nombreuses raies de conversion nouvelles.

Dans une Note précédente (1), nous avons présenté nos résultats sur le spectre de raies d'électrons de la transmutation $^{187}W \rightarrow {}^{187}Re$ entre 0 et 23 keV. Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus dans l'intervalle 23-135 keV. La préparation des sources a été mentionnée précédemment. Afin d'obtenir un étalonnage précis des spectrographes, nous avons utilisé les énergies des photons mesurées au cristal courbe pour quelques transitions du ^{187}W par Marklund et Lindström (2) et les énergies de liaison de Sandström (3). Les inductions magnétiques étaient respectivement égales à 61 et 128 gauss, la préaccélération éventuelle à 10 kV. Pour évaluer les intensités relatives, nous avons utilisé un microdensitomètre Vassy. Les intensités ont été calculées avec une correction de rayon et, jusqu'à 80 keV, une correction de densité de noircissement calculée d'après des résultats inédits de Mlle F. Sévoz sur l'effet de la préaccélération.

Nous donnons, dans le tableau I, les résultats que nous avons obtenus pour le spectre Auger KXY; nous les avons comparés à ceux de J. O. Newton (4) pour la transmutation $^{183}Os \rightarrow {}^{183}Re$, ainsi qu'aux valeurs calculées par Asaad et Burhop (5). Ces valeurs sont en bon accord, tant pour les énergies que pour les intensités relatives. Seules deux raies, à 56,18 et 60,57 keV, ont des intensités nettement trop fortes pour être interprétées comme des raies Auger seules. Il nous semble donc raisonnable d'en déduire que deux raies nucléaires sont superposées respectivement à ces deux raies. Nous verrons qu'elles peuvent s'interpréter comme les raies K de transitions dont nous avons, d'autre part, observé des raies L.

Le tableau II donne les énergies et les intensités visuelles des raies de conversion interne de la même région du spectre. Le tableau III, donne les énergies des transitions γ correspondantes et nous y comparons nos résultats à ceux des plus récentes études [(7), (8)] en conversion interne.

Nous donnons, dans les tableaux IV et V, les rapports de conversion expérimentaux obtenus pour les transitions de 72,00 et 134,27 keV comparés aux résultats antérieurs [(7), (8)] et aux rapports théoriques [(11), (12)]. Le rapport K/L pour la transition de 134,27 keV n'a pu être déterminé de façon précise, la correction de sensibilité de l'émulsion étant très aléatoire pour des raies placées, comme c'était le cas, de part et d'autre du

TABLEAU I. — *Spectre Auger KXY du rhénium.*

Newton (4) Os → Re		Présent Travail W → Re			Interprétation	Calculs théoriques (5)	
E_e	Int	E_e	Int			E_e	Int
46,40	1,0	46,37	(1,0)	± 0,1	KL_IL_I	46,40	1,00
47,01	1,4	46,91	1,42	± 0,15	KL_IL_{II}	46,97	1,20
47,51	0,1 ± 0,05	47,41	0,1	± 0,05	$KL_{II}L_{II}$	47,55	0,15
48,37	1,1	48,35	1,1	± 0,1	KL_IL_{III}	48,37	2,27
48,91	2,0	48,91	1,7	± 0,15	$KL_{II}L_{III}$	48,93	4,32
50,37	0,95	50,32	0,8	± 0,1	$KL_{III}L_{III}$	50,36	2,40
56,19	0,44	56,18	0,8	± 0,15	KL_IM_I	56,12	0,31
56,68	0,62	56,65	0,69	± 0,15	KL_IM_{III} $KL_{II}M_I$	56,71 56,68	0,37 0,16
57,30	0,38	57,25	0,55	± 0,15	$KL_{II}M_{III}$	57,27	0,93
57,71	0,32	57,76	0,39	± 0,2	$KL_{II}M_{IV}$	57,69	0,055
58,11	0,32	58,19	0,75	± 0,2	$KL_{III}M_I$	58,11	0,31
58,35	0,59				$KL_{III}M_{II}$	58,37	0,80
58,65	0,60	58,69	0,70	± 0,2	$KL_{III}M_{III}$	58,70	0,85
60,66	0,16± 0,008	60,57	0,61	± 0,2	$KL_{III}N$	60,60	
	0,3 ± 0,2 (*)	66,1	0,30	± 0,15	$KM_{II}N_{II}$ $KM_{II}M_{III}$ $KM_{III}M_{III}$	66,23 66,56 66,88	

(*) Cette valeur a été obtenue par Johnson et Foster (6) pour le spectre Auger de l'argent.

TABLEAU II. — *Spectre de conversion interne.*

E_{e^-}	Interprétation	Intensité	E_{e^-}	Interprétation	Intensité	E_{e^-}	Interprétation	Intensité
23,69	36,22 L_I	f-	59,98	71,94 L_{II}	F	101,81	113,77 L_{II}	ttf
24,30	36,26 L_{II}	tf	60,57	132,25 K	**	103,47	114,01 L_{III} 106,40 M_I	ttf
25,71	36,25 L_{III}	ttf	61,43	71,97 L_{III}	F	106,29	106,92 N	ttf
26,51	98,19 K	ttf	62,64	134,32 K	ttF+	108,51	180,19 K	ttf
33,46	36,39 M_I	tf	64,64	136,32 K	tf	110,81	113,74 M_I	tf-
34,87	106,55 K	f	68,98	71,91 M_I	m	113,65	114,28 N	ttf
37,25	49,21 L_{II}	ttf	69,24	71,93 M_{II}	f	116,38	128 L	ttf
38,59	49,13 L_{III}	ttf	69,55	71,92 M_{III}	f	119,58	132,11 L_I	tf-
42,03	113,71 K	m	69,93	71,87 $M_{IV,V}$	tf	121,75	134,28 L_I	ttF
44,66	57,19 L_I	ttf	71,37	72,00 N	m	122,24	134,20 L_{II}	m+
45,16	57,12 L_{II}	ttf	71,83	71,92 (O)	tf	123,68	134,22 L_{III}	m
49,56	62,09 L_I	tf	73,46	145,14 K	ttf	125,21	196,89 K	ttf
50,86	122,54 K	ttf	94,04	106,56 L_I	f-	128,78	200,45 K	ttf
51,56	62,10 L_{III}	ttf	94,53	106,49 L_{II}	ttf	131,36	134,29 M_I	tF
56,18	128 K	*	96,01	106,54 L_{III}	ttf	131,59	134,27 M_{II}	tf
59,43	71,96 L_I	tF	101,15	113,68 L_I	f+	133,63	134,26 N	m

(*) Superposée à KL_IM_I. (**) Superposée à $KL_{III}N$.

TABLEAU III.

C.J. Gallagher et coll.(7)		K.M. Bisgård et coll.(8)		Présent travail	
E_γ	raies d'électrons observées	E_γ	raies d'électrons observées	E_γ	raies d'électrons observées
36,2 ±0,5	L(a)	34	L_I, L_{II}, L_{III}, M	36,23 ±0,03	L_I, L_{II}, L_{III}, M
				49,2 ±0,2(b)	$L_{II} L_{III}$
				57,2 ±0,2(c)	$L_I L_{II}$
				62,I ±0,2(d)	$L_I L_{III}$
72,00 ±0,0I	$L_I L_{II}$ M N+O	72	$L_I L_{II} L_{III} M_I + M_{II} M_{III}$	7I,95 ±0,05	$L_I L_{II} L_{III} M_I M_{II} M_{III}$ N O
				98,2 ±0,4(e)	K
I06,6I ±0,06	K	I07	K $L_I + L_{II} L_{III}$ M N	I06,54 ±0,06	K $L_I L_{II} L_{III}$ M(f) N
II3,74 ±0,05	K	II4	K L M N	II3,72 ±0,06	K $L_I L_{II} L_{III}$(f) M N
				I22,5 ±0,5(g)	K
				I28 ±I(h)	K L
				I32,2 ±0,2(i)	K L_I
I34,25 ±0,02	K $L_I L_{II} L_{III}$ M N+O	I34	K $L_I + L_{II} L_{III}$ M N	I34,27 ±0,07	K $L_I L_{II} L_{III}$ M_I M_{II} N
				I36,3 ±0,I5	K
				I45,I ±0,4(g)	K
				I80,2 ±0,4(g)(j)	K
				I96,9 ±0,4(g)(k)	K
				200,5 ±0,4(g)j)	K

(*a*) Gallagher et coll. (7) n'ont vu que la raie L_I et l'ont interprétée comme la raie K d'une transition de 96 keV. Par la suite, K. Maack Bisgård et coll. (8) ont observé L_I, L_{II}, L_{III}, M. — (*b*) Cette transition est déterminée par deux raies très faibles. Le fait que L_I ne soit pas observée conduit à supposer que la nature de la transition est E_2. — (*c*) Transition déterminée par deux raies très faibles. — (*d*) La raie L_{II} est confondue avec la raie Auger $KL_{III}L_{III}$. Le bon accord de l'intensité de la raie Auger avec la valeur de Newton (4) montre que l'intensité L_{II} est très faible devant l'intensité de la raie Auger. — (*e*) Transition déterminée par une seule raie très faible, qui pourrait aussi être la raie L_I d'une transition de 38 keV. — (*f*) Les raies 106 M_I et 114 L_{III} sont superposées. — (*g*) Transition déterminée par une seule raie très faible. — (*h*) On a vu plus haut que la raie K était superposée à la raie Auger KL_IM_I qui a une largeur supérieure à celle d'une raie de conversion interne, ce qui nous donne une imprécision assez forte sur l'énergie de la raie K; on ne peut donc déterminer à quelle sous-couche L on doit attribuer la raie de 116,4 keV. — (*i*) On a vu plus haut que la raie K était superposée à la raie $KL_{III}N$. — (*j*) Arns et Wiedenbeck (9) et Michaelis (10), ont observé par coïncidences γ-γ des transitions γ de 180 et 201 keV. — (*k*) Michaelis (10) a observé par coïncidences γ-γ une transition γ de 195 keV.

maximum de sensibilité. Nous pouvons déduire des résultats concernant les sous-couches L que la transition de 72 keV est un E_1 ne présentant pas d'anomalie et que le rayonnement de 134 keV est un mélange $M_1 + E_2$ avec (3,7 ± 1,5) % E_2, ce qui est en bon accord avec les résultats antérieurs [(7), (8)]. Nous avons, d'autre part, comparé pour la transition de 72 keV les résultats expérimentaux obtenus pour la conversion dans la couche M aux rapports de coefficients de conversion théoriques obtenus, d'une part, par les tables de Rose (11), d'autre part avec la correction donnée par Perlman (13) pour ces mêmes tables. Nous ne pouvons rien en conclure pour les rapports des coefficients M entre eux; mais nos résultats semblent confirmer la correction de Perlman pour le rapport L/M.

TABLEAU IV. — *Transition de* 72,00 keV

	Présent travail.	Gallagher (7).	Bisgård (8).	E_1.	M_2.	E_1 corr. Perlman (13).	Multi-polarité.
$\frac{L_I}{L_{II}}$	2,1 ± 0,2	3,0	2,7	2,43	9,8	–	–
$\frac{L_I}{L_{III}}$	1,9 ± 0,2	–	–	2,00	3,2	–	E_1 pur
$\frac{L_I + L_{II}}{L_{III}}$	2,9 ± 0,3	–	2,7	2,87	3,6	–	–
$\frac{M_I}{M_{II}}$	2,1 ± 0,4	–	–	2,02	–	2,90	–
$\frac{M_I}{M_{III}}$	1,8 ± 0,4	–	–	1,56	–	2,18	–
$\frac{M_I + M_{II}}{M_{III}}$	2,7 ± 0,5	–	2,6	2,37	–	2,95	–
$\frac{L}{M}$	3,3 ± 0,3	3,3	3,1	2,48	–	3,30	–

TABLEAU V. — *Transition de* 134,27 keV.

	Présent travail.	Gallagher (7).	Bisgård (8).	M_1.	E_2.	Multipolarité.
$\frac{L_I}{L_{II}}$	7,35	7,33	–	10,86	0,16	$M_1 + E_2$ (3,7 % E_2)
$\frac{L_I}{L_{III}}$	21	30	–	94,0	0,2	$M_1 + E_2$ (3,7 % E_2)
$\frac{L_I + L_{II}}{L_{III}}$	24	34	22	104	1,4	$M_1 + E_2$ (3,6 % E_2)
$\frac{L}{M}$	4,1	–	4,2	–	–	–
$\frac{M}{N}$	3,8	3,4	–	–	–	–
Multipol.	$M_1 + E_2$ (3,7 ± 1,5) % E_2	$M_1 + E_2$ (2,6 ± 1,4) % E_2	$M_1 + E_2$ (4 ± 2) % E_2	–	–	–

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) C. SÉBILLE et F. WIDEMANN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5636.
(2) I. MARKLUND et B. LINDSTRÖM, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 329.
(3) SANDSTRÖM, in *Handbuch der Physik*, 30, 1958, p. 225.
(4) J. O. NEWTON, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 1529.
(5) W. N. ASAAD et E. H. S. BURHOP, *Proc. Phys. Soc.* (London), 71, 1958, p. 369.
(6) F. A. JOHNSON et J. S. FOSTER, *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 469.
(7) C. J. GALLAGHER, W. F. EDWARDS et G. MANNING, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 18.
(8) K. MAACK BISGÅRD, K. OLESEN et P. ØSTERGÅRD, *Nucl. Phys.*, 33, 1962, p. 126.
(9) K. G. ARNS et M. L. WIEDENBECK, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 634.
(10) W. MICHAELIS, *Nucl. Phys.*, 48, 1963, p. 422.
(11) M. E. ROSE, *Internal conversion coefficients*, North Holland Amsterdam.
(12) L. A. SLIV et I. M. BAND, *Tables* : Acad. des Sciences de l'U. R. S. S., Moscou, 1958.
(13) M. PERLMAN, *Phys. Rev.* (sous presse).

(*Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de Masse, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉNERGIE NUCLÉAIRE. — *Stabilité des ensembles de convertisseurs et surrégénérateurs nucléaires.* Note (*) de M. **Robert Gibrat**, transmise par M. Francis Perrin.

L'analyse de la production d'énergie électrique à partir d'un ensemble de convertisseurs et de surrégénérateurs se fait aisément en introduisant une équation exprimant qu'il n'y a ni formation ni utilisation de stock de plutonium, car tout le plutonium produit par les deux types de réacteur est utilisé après certains délais pour la charge des surrégénérateurs. Un modèle proposé récemment par l'auteur [1] semble permettre cette analyse; ce modèle tient compte des pertes de matières fissiles, de l'immobilisation dans les inventaires, des délais de retraitement et de fabrication, il est donc assez complet.

Soit $N(t)$ la puissance installée (MWe) nucléaire totale, $F(t)$ celle des surrégénérateurs en fonction du temps :

C_1, la production de plutonium fissile *nette* d'un convertisseur en kilogrammes par MWe et par an;

C_2, la production de plutonium fissile *nette* d'un surrégénérateur en kilogrammes par MWe et par an;

R, la charge initiale en kilogrammes par MWe du surrégénérateur;

δ, le délai avant déchargement des éléments combustibles en années;

ε, la durée de retraitement des éléments combustibles en années;

a, la durée moyenne de séjour dans le réacteur en années;

k, le coefficient de pertes du plutonium.

L'équation gouvernant le modèle est une équation différentielle aux différences.

$$(1)\qquad \frac{dF(t)}{dt}+\frac{F(t-\delta)}{a}=\frac{1-k}{R}\left\{C_1 N(t-\delta-\varepsilon)-\left(C_1-C_2-\frac{R}{a}\right)F(t-\delta-\varepsilon)\right\}.$$

Nous voulons étudier ici la stabilité de ces ensembles dans le temps. Une faible perturbation sur $F(t)$ croîtra indéfiniment s'il existe des solutions de ce type pour l'équation suivante :

$$(2)\qquad \frac{dF(t)}{dt}+\frac{F(t-\delta)}{a}+\frac{1-k}{R}\left(C_1-C_2-\frac{R}{a}\right)F(t-\delta-\varepsilon)=0.$$

Les travaux de Pontrjagin [2] ramènent l'étude de ce problème à celle des racines complexes de l'équation

$$(3)\qquad H(z)=\left(z e^{z\delta}+\frac{1}{a}\right)e^{z\varepsilon}+(1-k)\left(\frac{C_1-C_2}{R}-\frac{1}{a}\right)=0,$$

l'ensemble étant stable si toutes les racines sont à partie réelle négative. On est amené à écrire

$$(4)\qquad H(jy)=F(y)+jG(y),$$

une condition suffisante de stabilité est alors que tous les zéros de la fonction $G(y)$ soient réels et pour chaque racine y_0 on ait $G'(y_0)\,F(y_0)>0$.

L'application de ce critère que nous avons pu appliquer avec rigueur nous a montré que pour un surrégénérateur donné l'ensemble n'est stable qu'entre deux limites de la production nette C_1 des convertisseurs associés.

En fait, l'intérêt se porte en pratique surtout sur la stabilité de la proportion prise dans la production par les surrégénérateurs soit sur celle du rapport

$$p = \frac{F(t)}{N(t)}$$

car, dans une économie nucléaire $N(t)$ croissant comme $e^{\lambda t}$, λ coefficient de croissance, des variations de $F(t)$ même croissant indéfiniment seront peu importantes si leur coefficient de croissance est inférieur à λ. Il est aisé de calculer la nouvelle équation caractéristique de la stabilité du rapport p. On trouve :

$$\text{(5)} \qquad H(z, \lambda) = \left[(z+\lambda)\, e^{(z+\lambda)\delta} + \frac{1}{a} \right] e^{(z+\lambda)\varepsilon} + \mathcal{C} = 0,$$

en posant

$$\text{(6)} \qquad \mathcal{C} = (1-k) \left[\frac{C_1 - C_2}{R} - \frac{1}{a} \right].$$

On aura ici

$$\text{(7)} \qquad \left\{ \begin{aligned} G(y, \lambda) &= \frac{e^{\lambda\varepsilon}}{a} \sin \varepsilon y + \lambda\, e^{\lambda(\delta+\varepsilon)} \sin y(\delta+\varepsilon) + e^{\lambda(\delta+\varepsilon)} y \cos y(\delta+\gamma), \\ F(y, \lambda) &= \frac{e^{\lambda\varepsilon}}{a} \cos \varepsilon y + \lambda\, e^{\lambda(\delta+\varepsilon)} \cos y(\delta+\varepsilon) - e^{\lambda(\delta+\varepsilon)} y \sin y(\delta+\varepsilon) + \mathcal{C}. \end{aligned} \right.$$

Le cas où $\lambda = 0$ est évidemment le cas précédent.

Pour λ quelconque les courbes ayant $G(y, \lambda)$ en ordonnées et $F(y, \lambda)$ en abscisses sont des spirales : les deux premiers points de rencontre avec l'axe des F quand y positif croît depuis $y = 0$ définissent les limites de stabilité du rapport p. On a ainsi les limites du paramètre C_1 des convertisseurs qu'on peut associer à un surrégénérateur donné, on voit donc qu'on ne saurait associer sans précautions à un surrégénérateur donné, un convertisseur quelconque. Tous les calculs associés aux surrégénérateurs proposés par la France ([3]) ont été faits par l'auteur.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) R. GIBRAT, *Troisième conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, Mém. 99, 31 août-9 septembre 1964.

([2]) R. BELLMANN et K. L. COOKE, Exposés dans *Differential difference equations*, 1963, Rand Corporation.

([3]) VENDRYES et alias, *Troisième Conférence internationale de Genève, Rapports* 41 et 42, 31 août-9 septembre 1964.

ERRATUM.

—

(*Comptes rendus* du 4 novembre 1963.)

Note présentée le 21 octobre 1963, de M. *Dominique Abadie* et Mme *Renée Herman*, Limites de dissociation de la molécule SO :

Page 2822, 21e ligne, *au lieu de* $\omega'_e z'_e = -0{,}000586\ \text{cm}^{-1}$, *lire* $\omega'_e z'_e = +0{,}0006\ \text{cm}^{-1}$.

Référence (1), *au lieu de* D. Abadie et L. Herman, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 4, 1963, p. 1, *lire* D. Abadie et L. Herman, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, à paraître.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparée, par analyse thermique, de la pyrolyse des nitrates de magnésium, zinc et nickel hexahydratés.* Note (*) de MM. **Dominique Weigel**, **Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

Nous avons effectué la microanalyse thermique différentielle de la pyrolyse du nitrate de magnésium hexahydraté en utilisant un appareil dérivé de celui de Mazières [1]. Nous avons opéré à la pression atmosphérique et avec de très rapides (500 à 1500°C/h) montées linéaires de température.

L'interprétation des résultats fournis par cette méthode est fondée sur une étude systématique de la même pyrolyse par thermogravimétrie et sur l'analyse chimique et structurale du solide aux diverses étapes de son évolution.

Sur le diagramme correspondant à la pyrolyse du nitrate de magnésium (*fig.* 1, courbe I), le pic A correspond à la fusion de l'hexahydrate et le pic B à la perte de quatre molécules d'eau [2], ce qui impose d'admettre qu'en milieu liquide, l'ion magnésium-hexahydrine se transforme directement en ion magnésium-dihydrine. Ensuite, le milieu réactionnel devient pâteux, puis se solidifie. Le solide stable entre 270 et 350°C est constitué en réalité par un mélange de deux phases : le nitrate anhydre de magnésium et un nitrate basique, $Mg(NO_3)_2$, $x Mg(OH)_2$. Il est intéressant de remarquer que les structures de ces deux composés sont très proches de celles déjà décrites [3] des sels correspondants de nickel. Il s'agit d'une structure cubique T_h^6 pour le nitrate anhydre et, pour le nitrate basique, d'une structure hexagonale, présentant des défauts d'empilement et dérivée de celle de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$. Les pics C et D correspondent à la genèse de ces deux substances à partir du dihydrate, les pics E et F à leur transformation en oxyde. Nous pouvons même affecter à chacun de ces deux derniers pics la réaction correspondante. En effet, si l'on effectue l'analyse thermique différentielle de la pyrolyse du nitrate basique de magnésium, on observe le seul pic E (courbe II, *fig.* 1) qui correspond donc à la transformation



alors que le pic F caractérise la réaction



L'analyse thermique de la pyrolyse du nitrate de zinc hexahydraté est plus complexe à cause de l'existence, en plus de l'hexahydrate, d'hydrates

à 4, 2 et 1 H_2O ([3]). Dans ce cas, le solide qui se forme à partir des hydrates et qui engendre l'oxyde, est uniquement constitué de nitrate basique $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$ et le diagramme présente un seul pic endothermique lors de la destruction de cette phase.

Il s'avère que la formation et la destruction d'un solide constituant un mélange binaire s'accompagnent chacune d'un double phénomène thermique qu'une expérimentation assez précise peut mettre séparément en évidence.

Nous remarquons, d'autre part, que ces résultats sont comparables à ceux qui avaient été obtenus lors d'une étude thermique de la pyrolyse

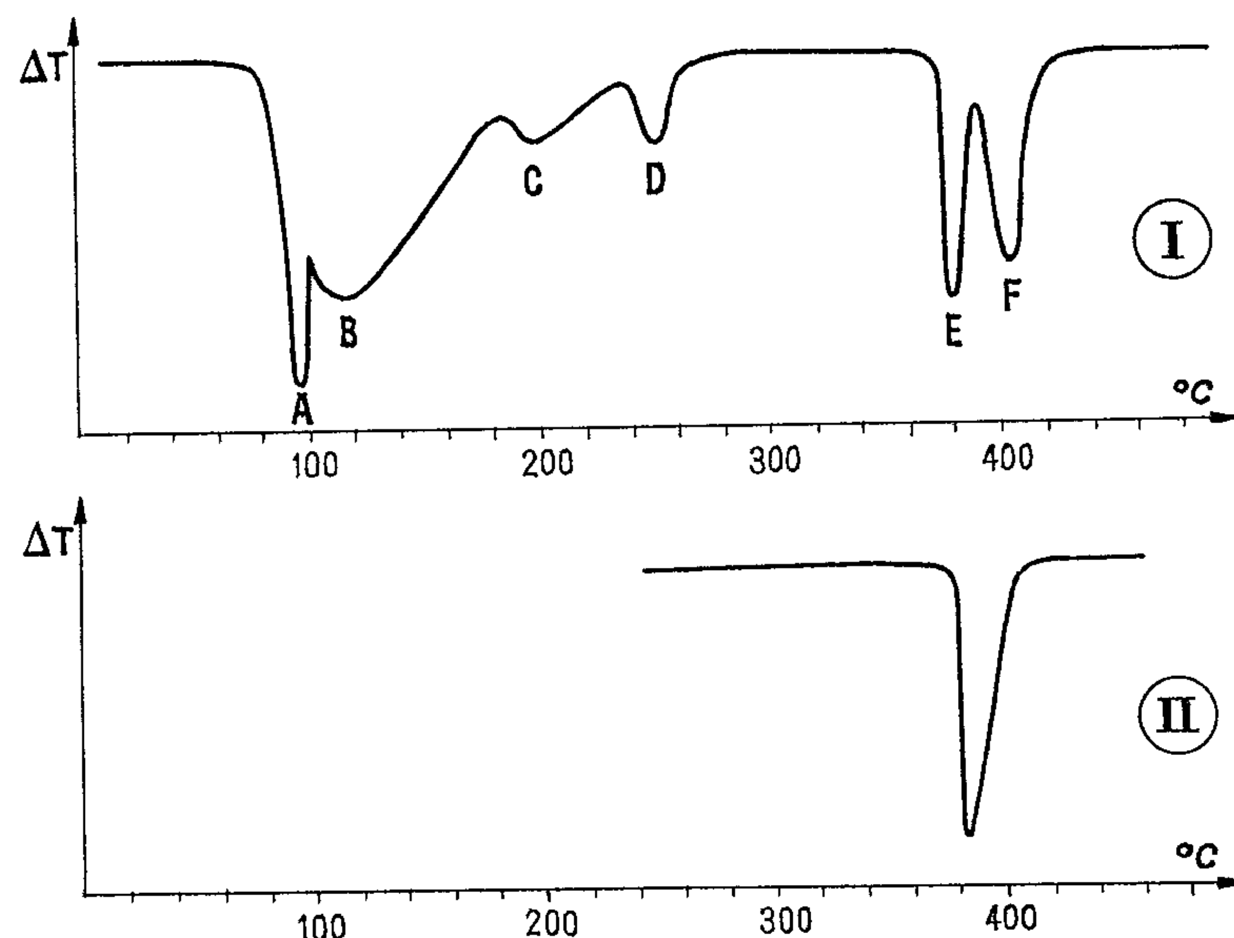


Fig. 1.

du nitrate de nickel hexahydraté ([4]). Nous utilisions dans cette étude le même appareil de microanalyse thermique différentielle et opérions à la pression atmosphérique avec une montée linéaire de température de 600°C/h. Le Van My ([5]) a repris cette étude en utilisant un microcalorimètre Calvet doté d'une thermoprogrammation électronique, appareillage qui implique une montée de température très lente (8 à 12°C/h). D'autre part, il opère successivement à la pression atmosphérique et sous pression réduite (5 mm de mercure). Les courbes qu'il a enregistrées sont reproduites sur la figure 2 (courbe I, sous 5 mm et courbe II sous la pression atmosphérique), ainsi que celle obtenue (courbe III) par Laffitte et deux d'entre nous ([4]).

Bien que les deux régimes de chauffage soient très différents, les résultats obtenus par Le Van My et les nôtres sont très proches. La seule différence importante est qu'en chauffage lent, la perte des deux premières molécules d'eau de l'hexahydrate intervient avant la fusion. A ceci près,

on peut établir une correspondance étroite entre les pics des deux diagrammes enregistrés à la pression ordinaire :

Weigel, Imelik et Laffitte (courbe III)....	*b*	*c*	*d*	*e*	*h*
Le Van My (courbe II)...................	*a'*, *b'*	*d'*	e'_1 ou e''_1	e'_2 ou e''_2	*f'*, *g'*

Soulignons que la méthode plus précise du microcalorimètre Calvet met seule en évidence la double décomposition du solide biphasé nitrate anhydre-nitrate basique (*f'*, *g'*).

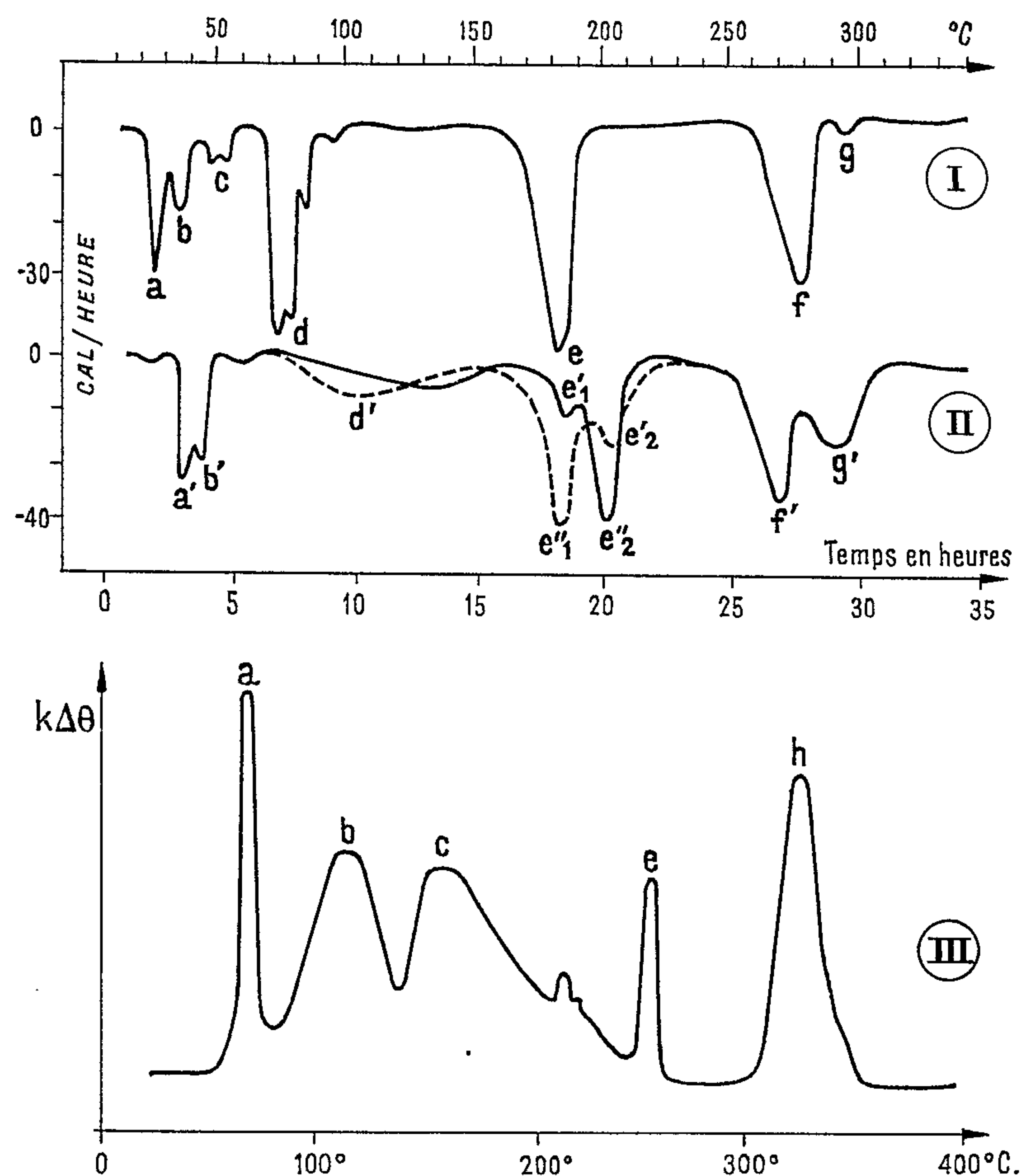


Fig. 2.

Par contre, les travaux de Prost et Robin ([6]) ainsi que des travaux personnels non publiés montrent que, sous pression réduite, le nitrate basique de nickel ne peut se former et que le solide est uniquement constitué de nitrate anhydre de nickel. Or les pics doubles e'_1-e'_2 et f'-g' obtenus par Le Van My lorsqu'il opère à la pression atmosphérique, se réduisent à des pics simples *e* et *f* (*fig.* 2, courbe I) quand il opère sous pression de 5 mm de mercure. Il semble donc que le solide intermédiaire obtenu par cet auteur dans ce dernier cas soit constitué presque uniquement de

nitrate anhydre, le résidu g du pic g' ne correspondant plus qu'à des traces de nitrate basique.

D'autre part, Vander Wall (7) a récemment étudié la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté. Il aurait obtenu au cours de la pyrolyse, deux combinaisons : $Ni(NO_3)_{1,8}, 3H_2O$ et $Ni(NO_3)(OH), 0,5\,H_2O$. Mais l'étude des distances réticulaires caractéristiques publiées par cet auteur, après analyse des poudres aux rayons X, montre que le premier de ces deux solides est constitué, en réalité, d'un mélange de tétrahydrate et de dihydrate; quant au deuxième, il correspond à une juxtaposition des quatre composés suivants : tétrahydrate, dihydrate, nitrate anhydre et nitrate basique : $Ni(NO_3)_2, 2\,Ni(OH)_2$.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) C. Mazières, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2990.
(2) D. Weigel, B. Imelik et M. Prettre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 836.
(3) D. Weigel, B. Imelik et P. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 544.
(4) D. Weigel, B. Imelik et P. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 345.
(5) Le Van My, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 545.
(6) M. Prost et J. Robin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1097; M. Prost, *Thèse de 3e Cycle*, Lyon, 1963.
(7) Vander Wall, U. S. Atomic Energy Commission, IDO 14597-26, 1962.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Centres paramagnétiques formés par irradiation γ des alcools en* C_3 *et* C_4 *à* 77° K. Note (*) de M. **Claude Chachaty**, présentée par M. Françis Perrin.

Le *n*-propanol, l'alcool allylique, les quatre butanols saturés ont été irradiés par les rayons γ à 77° K.

A l'exception de l'alcool allylique et du butanol tertiaire leur spectre de résonance paramagnétique électronique comporte une bande unique centrée à $g = 2$ superposée à des spectres dus à des radicaux libres. La disparition de cette bande en présence d'un capteur d'électrons ou par exposition des alcools à la lumière visible après irradiation permet de l'attribuer à des électrons piégés.

La possibilité de piéger des électrons par irradiations X et γ de solides moléculaires a été démontrée récemment par spectroscopie optique [1] et par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) [2]. Parmi les composés déjà étudiés, le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol vitreux [2] paraissent être des matrices particulièrement favorables au piégeage d'électrons à 77° K. Le spectre R. P. E. qui leur correspond est une bande unique centrée à $g = 2$, large de 15 à 20 gauss et leur spectre d'absorption consiste en une large bande dont le maximum est situé au voisinage de 5 500 Å [[1], [3]]. Ces bandes disparaissent par réchauffement vers 100-110° K, exposition à la lumière visible ou addition de capteurs d'électrons avant irradiation [[1] à [4]].

Nous nous sommes proposé de voir au moyen de la R. P. E., si ce phénomène peu commun parmi les composés organiques, se produit également pour les homologues de ces trois alcools.

Les premiers résultats de cette étude, présentés ici, concernent le *n*-propanol, l'alcool allylique et les quatre butanols saturés irradiés dans l'obscurité à 77° K par une source de ^{60}CO, avec des doses échelonnées entre 0,5 et 1,5 Mrad. A l'exception du butanol tertiaire, tous les alcools donnent des verres à 77° K.

Les méthodes expérimentales ont été décrites dans des publications précédentes [2] et nous nous limiterons à l'exposé des résultats obtenus.

Spectres R. P. E. des électrons piégés. — Le seul capteur utilisé ici est l'ion H^+; ceux qui ont été utilisés précédemment [2] donnent des centres paramagnétiques stables dont les spectres ne feraient qu'augmenter la complexité des signaux enregistrés.

La présence d'acide ou l'exposition à la lumière visible modifie la partie centrale des spectres du *n*-propanol, du *n*-butanol, du butanol secondaire et, à un moindre degré celui de l'isobutanol.

Les spectres de l'alcool allylique et du butanol tertiaire ne sont pas affectés par ces facteurs.

Pour les quatre autres alcools, la comparaison des spectres obtenus en présence ou en absence d'ions H^+, ou avant et après exposition à la

lumière visible, indique qu'une partie des centres paramagnétiques demeure non affectée par ces changements. Les travaux antérieurs suggèrent qu'il s'agit des radicaux libres [(2), (4)] et la variation des spectres en fonction de ces facteurs peut être attribuée à la présence des électrons piégés (2).

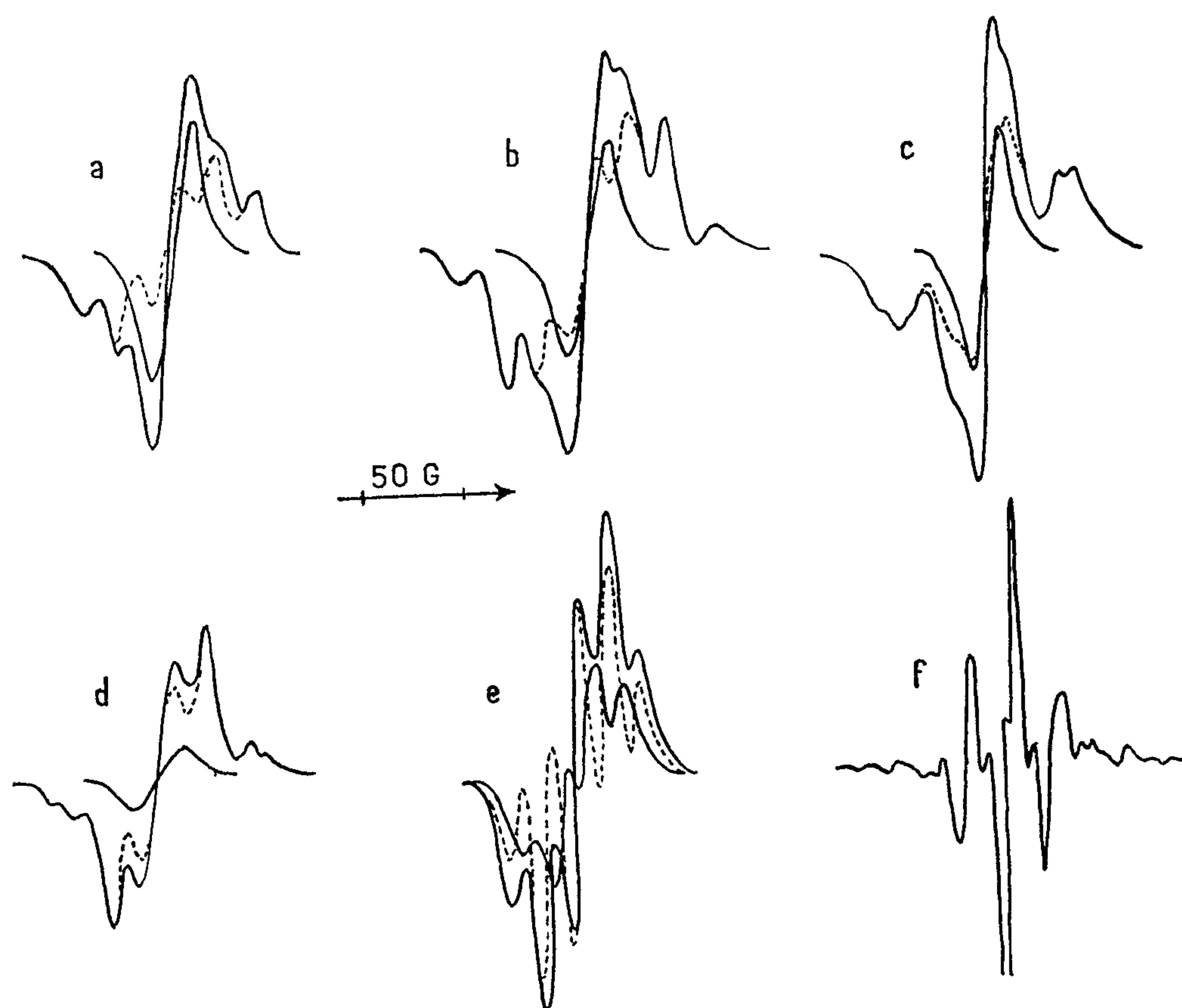


Fig. 1 *a* à 1 *f*.

Spectres des alcools irradiés par les rayons à γ 77°K.

(*a*) *n*-propanol; (*b*) *n*-butanol; (*c*) butanol secondaire; (*d*) isobutanol; pour ces quatre alcools le pointillé désigne le spectre obtenu après exposition à la lumière visible; (*e*) alcool allylique : en pointillé le spectre de $CH_2=CH—CH_2^{\cdot}$; (*f*) butanol tertiaire.

On peut reconstruire les spectres qui leur correspondent par différence entre ceux qu'on enregistre avant et après exposition à la lumière visible. Le spectre ainsi déduit consiste en une raie unique, centrée à $g = 2$, large de 20 gauss pour le *n*-propanol et le *n*-butanol, de 15 gauss pour le butanol secondaire, de 25 gauss pour l'isobutanol. Ces quatre alcools exposés à 77°K au rayonnement γ à l'abri de la lumière visible se colorent en bleu ou en violet, ce qui correspond à une absorption dans le domaine de 5 000 à 6 000 Å. Ces colorations ne s'observent pas en présence d'ions H^+ ou disparaissent par exposition à la lumière visible. L'alcool allylique et le

butanol tertiaire n'absorbent pas dans le visible quelles que soient les conditions.

Ainsi les électrons ne seraient pas piégés lors de l'irradiation γ de ces deux alcools à 77°K. Dans le cas du butanol tertiaire on peut attribuer ce résultat au fait qu'il cristallise par refroidissement à cette température : en effet le méthanol [(2), (4)] et l'éthanol (5) cristallisés ne donnent pas de spectre attribuable aux électrons piégés par irradiation γ à 77°K.

Spectres des radicaux libres. — Les spectres des radicaux libres ont été étudiés après dépiégeage des électrons par la lumière visible. Lorsque plusieurs espèces de radicaux coexistent, leurs spectres peuvent se distinguer par réchauffement ou photolyse sélective à 2 537 Å.

L'interprétation de ces spectres ne pouvant être discutée dans cet article; nous résumerons dans leurs principales caractéristiques et leur attribution dans le tableau I.

Comme pour les premiers alcools [(2), (4)] ces radicaux résultent en général de l'arrachement d'un hydrogène fixé sur un carbone. Dans le cas de l'alcool allylique et du butanol tertiaire on observe également la rupture de la liaison C—OH.

L'interprétation détaillée des spectres, leur évolution avec la température, et les rendements radiochimiques des différents centres paramagnétiques seront exposés dans une prochaine publication.

TABLEAU I.

	Nombre de raies.	Écart moyen (gauss).	Températures d'observation (°K).	Attribution.
n-propanol	5	21 ± 1	77-120	$CH_3—CH_2—\dot{C}HOH$
n-butanol	7	21 ± 1	77	$CH_3—\dot{C}H—(CH_2)_2OH$
	+			
	5	21 ± 1	–	$CH_3—(CH_2)_2—\dot{C}HOH$
	↓			
	5	21 ± 1	120	$CH_3—(CH_2)—\dot{C}HOH$
Butanol secondaire	3	35 ± 2	77	$^{\bullet}CH_2—CH_2—CHOH—CH_3$
	⇅			
	11	13 ± 1	120	
Isobutanol	5	21 ± 1	77	$^{\bullet}CH_2—CH(CH_3)—CH_2OH$
	↓			
	3	–	–	$(CH_3)_2{=}CH—\dot{C}HOH$
	+	21 ± 1	120	–
	9	–	–	$(CH_3)_2{=}\dot{C}—CH_2OH$
Butanol tertiaire	3	–	–	$^{\bullet}CH_2—C(CH_3)_2OH$
	+	21 ± 1	77-120	–
	8	–	–	$(CH_3)_3C^{\bullet}$
Alcool allylique	5	–	–	$CH_2{=}CH—CH_2^{\bullet}$
	+	13 ± 1	77	–
	4	–	–	$CH_2{=}CH—\dot{C}HOH$
	↓			
	4	13 ∓ 1	120	$CH_2{=}CH—\dot{C}HOH$

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) M. R. Ronayne, J. P. Guarino et W. H. Hamill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4230.

(2) C. Chachaty et E. Hayon, *Nature*, 200, 1963, p. 59; *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) R. S. Alger, T. H. Anderson et L. A. Webb, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 695.

(4) R. Livingston et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 40.

(5) C. Chachaty, résultats non publiés.

(Service de Chimie physique, Commissariat à l'Energie atomique, Centre d'Études nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés diélectriques de composés organiques congelés renfermant de faibles quantités d'acides organiques.* Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain**, présentée par M. René Lucas.

L'introduction de faibles quantités d'acides organiques dans des composés organiques congelés se traduit par :

— une augmentation de conductivité dans les solvants non polaires (CCl_4, C_6H_6);

— un phénomène de relaxation dipolaire dans des solvants polaires oxygénés; étudié en fonction de la température, en radiofréquences, il est caractérisé par une *énergie d'activation* élevée (1 à 2 eV). Les intensités des bandes d'absorption obtenues dépendent du pK de l'acide et aussi de la basicité du solvant.

Les résultats obtenus permettent de supposer que des *ions liés* [complexes dipolaires ($RCOOR'.H^+$, X^-)] sont responsables de l'absorption observée.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions observé, pour la seule fréquence de 100 kHz, une bande d'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) dans l'acétate d'éthyle et l'acétophénone solides renfermant de faibles quantités (0,1 à 1 % molaire) d'acides organiques (CH_3COOH, $CH_2Cl\,COOH$, $CCl_3\,COOH$).

— Pour un solvant donné et un acide donné, $\varepsilon''_{max}(T)$ est proportionnel à la concentration en acide.

— Pour un solvant donné et une concentration donnée en acide, $\varepsilon''_{max}(T)$ est d'autant plus élevé que l'acide est plus fort. Nous avons précisé ces résultats préliminaires en utilisant d'autres solvants et acides.

A. Solvants non polaires. — De 77°K au point de fusion du solvant (C_6H_6, CCl_4) nous n'avons observé aucune bande d'absorption dipolaire; on note, par contre, une remontée importante de conductivité [accompagnée d'une augmentation de $\varepsilon'(T)$], à partir de 180°K environ; ε'' lié à la conductivité est d'autant plus important que la fréquence est plus basse et suit approximativement une loi en $(\sigma_0/\varepsilon_0\,\omega)\exp(-E/kT)$.

Pour l'acide trichloroacétique dans C_6H_6 ou dans CCl_4 nous trouvons $E = 13{,}5$ kcal/mole.

On peut supposer que la conductivité est rendue possible par une désassociation des dimères [chaleur de dimérisation de l'acide trichloroacétique : 10,34 kcal/mole ([3])] suivie d'une ionisation partielle d'autant plus importante que ε' est plus élevé, ce qui crée les *porteurs libres* responsables de la conductivité.

B. Solvants polaires. — *a. Acides chloro- et trichloroacétiques.* — En utilisant l'acétate d'éthyle comme solvant, nous avons repris à trois fréquences (1,10 et 100 kHz), les mesures effectuées précédemment à une seule fréquence. L'énergie d'activation caractérisant le domaine de relaxation dipolaire observé est très élevée, 1 à 2 eV environ et sensiblement indépendante de la concentration et de la force de l'acide.

Nous avons calculé cette énergie U, d'une part d'après la courbe reliant les températures des maximums de ε'' à la fréquence de mesure, d'autre

part en adaptant la méthode de Read et Williams ([4]) qui permet de déduire U de l'aire comprise entre l'axe des abscisses et la courbe $\varepsilon'' = f(1/T)$ que nous avons corrigée des pertes par conductivité aux températures élevées. L'écart entre les deux valeurs obtenues est inférieur aux erreurs expérimentales.

La figure 1 résume les variations de $\varepsilon''_{max}(T)$ pour $\nu = 100$ kHz en fonction de la concentration en acide et de la force de celui-ci.

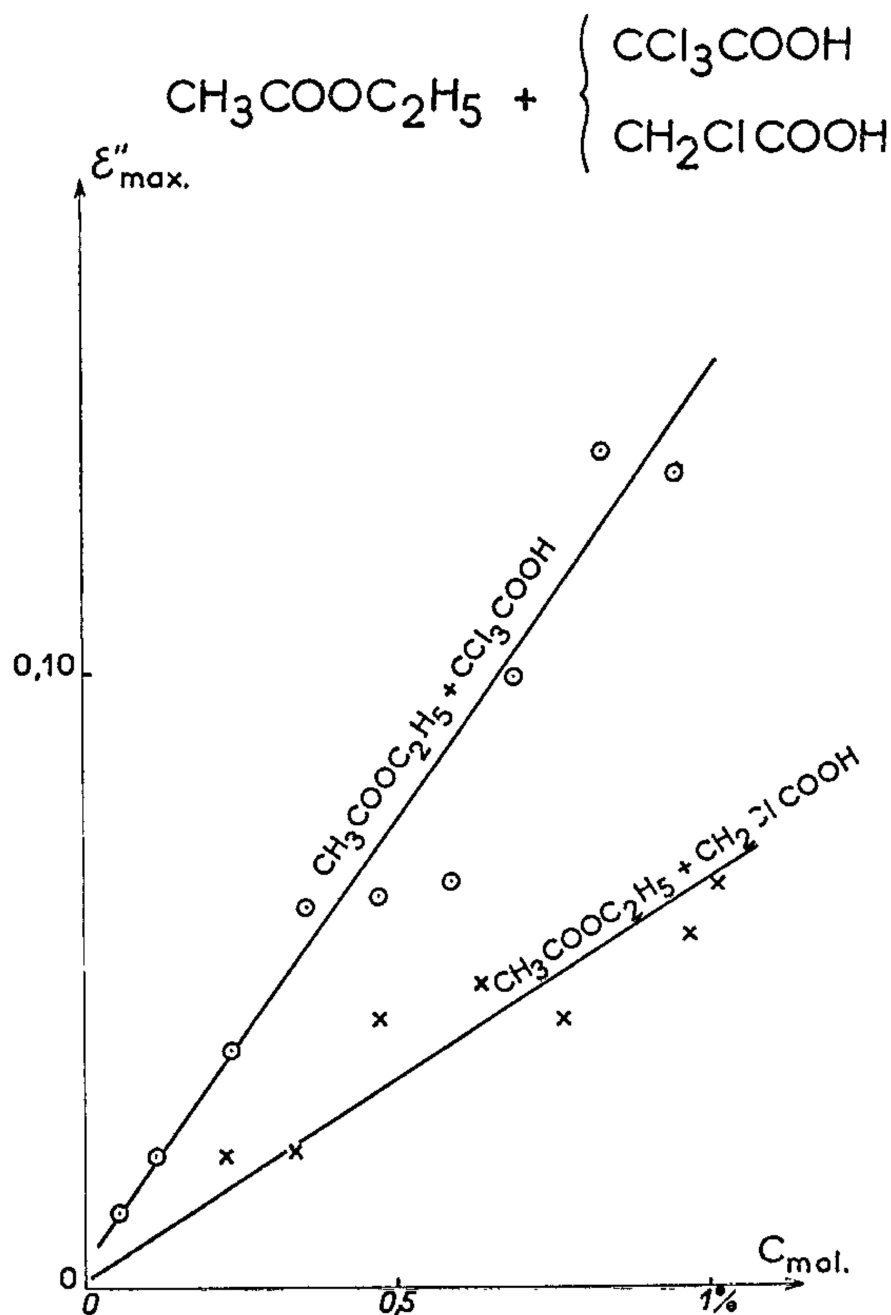


Fig. 1.

Nous avons remplacé l'acétate d'éthyle par un solvant moins complexant, le *benzoate d'éthyle*. Le tableau I compare les résultats obtenus avec les deux solvants renfermant 1 % d'acide.

TABLEAU I.

Solvants.	Acides. $CH_2ClCOOH$.	CCl_3COOH.
$CH_3COOC_2H_5$	$\varepsilon''_{max} = 0,06$	$\varepsilon''_{max} = 0,13$
	$U = 2,2$ eV	$U = 2,2$ eV
	T_{max} (à 100 kHz) $= 165$°K	T_{max} (à 100 kHz) $= 164,5$°K
$C_6H_5COOC_2H_5$	$\varepsilon''_{max} = 0,04$	$\varepsilon''_{max} = 0,09$
	$U = 1,4$ eV	$U = 1,5$ eV
	T_{max} (à 100 kHz) $= 202$°K	T_{max} (à 100 kHz) $= 202$°K

On note à la fois une diminution de la barrière de potentiel et une diminution du maximum de $\varepsilon''(T)$.

b. Autres acides. — En prenant comme solvant l'acétate d'éthyle nous avons introduit systématiquement 1 % d'acide pour des *acides de pK différents.*

La figure 2 montre une relation linéaire entre le maximum de $\varepsilon''(T)$ à une fréquence donnée et le *pK de l'acide.*

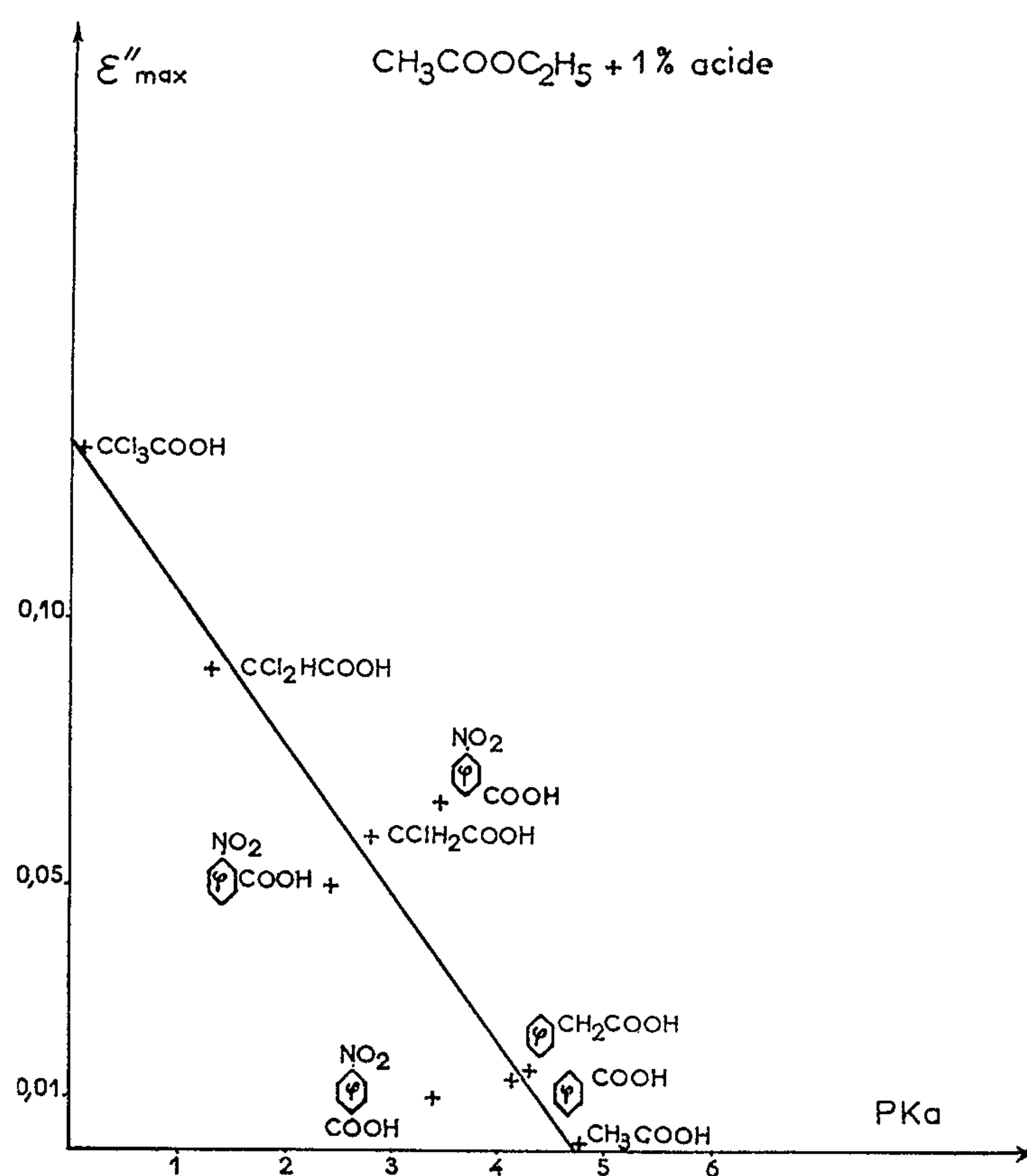
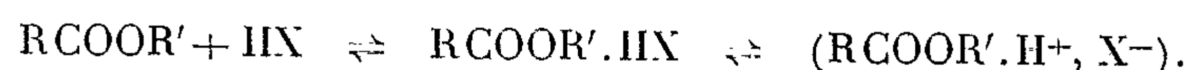


Fig. 2.

L'accord est excellent pour les acides ayant sensiblement le même encombrement; l'accord est moins bon pour les acides très encombrés (*o*-, *m*- et *p*-nitrobenzoïque). Le benzoate d'éthyle et l'acétophénone se comportent comme l'acétate d'éthyle. Dans tous les cas, le phénomène de relaxation est caractérisé par une énergie d'activation très élevée.

C. Conclusion. — Les résultats précédents suggèrent que la relaxation dipolaire observée n'est pas liée à l'acide seul, mais à un complexe dipolaire solvant-acide qui aurait lieu selon le schéma



$$\mathrm{RCOOR'} + \mathrm{HX} \rightleftharpoons \mathrm{RCOOR'.HX} \rightleftharpoons (\mathrm{RCOOR'.H^+}, \mathrm{X^-}).$$

Des complexes de ce type ont été isolés depuis longtemps ([2]). En admettant ce schéma, dans lequel $RCOOR'.H^{+}$ et X^{-} forment les *porteurs liés* responsables de l'absorption, on doit s'attendre à une absorption d'autant plus grande que le complexe formé est plus stable. Cette stabilité croît, pour un solvant donné, avec la force de l'acide; inversement, pour un acide donné, elle croît avec la basicité du solvant. C'est ce que nous avons trouvé expérimentalement.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) Mme M. JAFFRAIN et M. POTIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 118.

([2]) J. KENDALL et J. E. BOOGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1712.

([3]) G. C. PIMENTEL et A. L. MC CLELLAN, *Hydrogen Bond*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, p. 351.

([4]) B. E. READ et G. WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1679.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de l'addition du brome sur les oléfines. Influence des substituants aromatiques.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **André Schwarcz**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'influence des groupements aromatiques sur la réactivité de la double liaison éthylénique est étudiée dans la réaction d'addition du brome. Les constantes de vitesse mesurées par la technique du concentrostat et une méthode « chimique » couvrent une gamme de quatre puissances de 10 (de 17 à $3,5.10^5$ l.mole^{-1}.mn^{-1}). La variation de la réactivité en fonction de la substitution progressive des atomes d'hydrogène de l'éthylène par des groupements aryles et alcoyles est interprétée par les perturbations structurales de natures différentes causées par ces substituants sur le centre réactionnel. Une corrélation « réactivité-structure » est proposée.

Le caractère partiel des résultats obtenus dans des conditions expérimentales différentes par divers auteurs et les difficultés à surmonter pour réaliser une étude cinétique couvrant une gamme étendue de réactivités sont à l'origine de l'inexistence de relations quantitatives d'ensemble relatives à l'influence des effets de groupements aromatiques sur la réactivité d'une double liaison engagée dans une réaction d'addition électrophile.

Une telle étude d'ensemble suppose que soient envisagés parallèlement les effets propres que les groupes aromatiques substitués ou non peuvent avoir sur la réactivité de la double liaison éthylénique. Une communication vient de paraître sur l'influence des substituants sur le noyau aromatique [1]; la présente Note est limitée aux actions des groupes aromatiques sur l'éthylène pris formellement comme composé de référence.

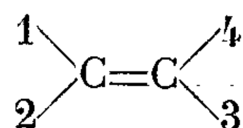
Classification générale des substituants et des oléfines. — Suivant leur nature, on peut classer les groupes substituants en trois types :

A. substituants alcoyles (R);

B. substituants aromatiques (Ar) (conjugaison entre la double liaison éthylénique et le noyau Ar);

C. substituants mixtes [$(C)_n$—Ar] (pas de conjugaison classique).

Les oléfines obtenues par l'introduction de ces substituants sur la double liaison peuvent être groupées en sept classes



différentes, dont trois classes simples :

A. substituants R ou H, en positions 1, 2, 3 ou 4;

B. substituants Ar ou H, en positions 1, 2, 3 ou 4;

C. substituants $(C)_n$—Ar ou H en positions 1, 2, 3 ou 4 et quatre classes complexes obtenues par leur combinaison : AB, AC, BC et ABC.

Parmi les dérivés disubstitués, on distingue, suivant la position relative des substituants, les oléfines dissymétriques ou géminées ($RR'C=CH_2$) et les oléfines symétriques qui peuvent exister sous les formes *cis* ou *trans*.

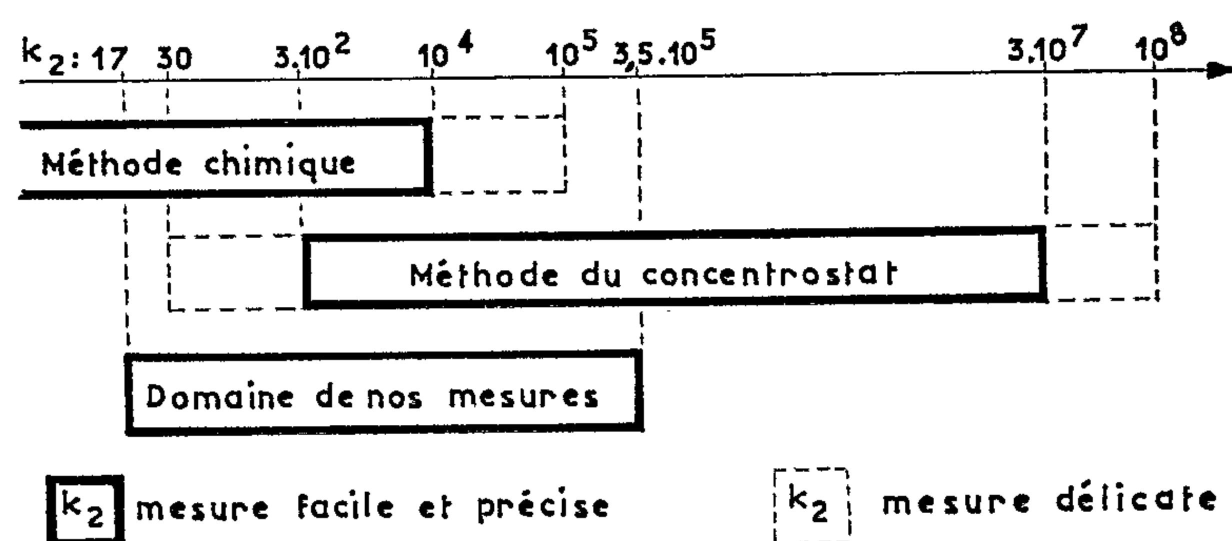
Réactivité des arylalcènes (*classes* B *et* AB). — La réaction choisie est celle de l'addition du brome sur la double liaison, en présence des entités Br_2 et Br_3^-. Les constantes cinétiques sont exprimées à partir du brome analytique $[Br_2]_a = [Br_2] + [Br_3^-]$. Les conditions expérimentales sont les suivantes : 0,2 mole.l^{-1} de NaBr dissous dans le méthanol à 25,0°C.

Les constantes de vitesse ont été mesurées par deux méthodes différentes :

— celle du concentrostat coulométrique dont le principe repose sur le maintien d'une faible concentration en brome analytique ([2]);

— une méthode purement « chimique » mise au point pour cette étude. Une technique classique de dosage en retour a été adoptée pour suivre les variations de très faibles concentrations de brome. L'excès d'acide arsénieux utilisé pour bloquer une cinétique est déterminé par un dosage ampérométrique avec l'iode.

Le schéma ci-dessous fixe les limites de ces techniques cinétiques ainsi que le domaine des résultats qui figurent dans le tableau récapitulatif I.



Quelques observations préliminaires peuvent être rapidement dégagées : si un groupe phényle substitué sur l'éthylène augmente la vitesse d'addition du brome, une deuxième substitution de même nature diminue la réactivité des oléfines symétriques. Par ailleurs, les oléfines dissymétriques sont beaucoup plus réactives que les oléfines symétriques contrairement aux oléfines aliphatiques (classe A). On constate d'une manière plus générale que la constante de vitesse mesurée augmente avec l'indice de valence libre calculé par la méthode des orbitales moléculaires.

Relation linéaire d'énergie libre. — Parmi les différents isomères disubstitués il nous a paru légitime de choisir les isomères *trans* pour établir une corrélation réactivité-structure à l'aide des constantes polaires σ^* et stériques E_s des substituants ([3]). A cette élimination de certains composés

pour des raisons d'effets structuraux particuliers, s'est ajoutée le rejet obligatoire — bien que provisoire — des structures dont les paramètres σ^* et E_s sont inconnus.

TABLEAU I.

Constantes de vitesse d'addition k_2 du brome a sur les oléfines aromatiques.

Structures.	Oléfines.	k_2 (l.mole^{-1}.mn^{-1}).	Erreur moyenne (%).	Nombre d'essais.
A.............	$CH_2=CH_2$	$3,03.10$	3,6	7
B.............	$PhCH=CH_2$	$4,03.10^3$	1,2	3
	trans-$PhCH=CHPh$	$3,25.10$	1,3	17
	$PhC=CHPh_2$	$1,70.10$	1,2	3
	$Ph_2C=CPh_2$	Non réactif	–	–
	cis-$PhCH=CHPh$	$4,37.10$	1,1	3
	$Ph_2C=CH_2$	$1,00.10^5$	1,2	3
	α-naphtyl—$CH=CH_2$	$2,46.10^4$	8,9	6
	β-naphtyl—$CH=CH_2$	$2,09.10^4$	1,9	3
	CH═CH (O O)	$2,55.10^3$	1,0	3
AB...........	*trans*-$PhCH=CHMe$	$9,95.10^3$	1,9	3
	cis-$PhCH=CHMe$	$2,66.10^3$	1,1	3
	$PhMeC=CH_2$	$3,51.10^5$	3,1	6
	trans-$PhMeC=CHPh$	$9,50.10^2$	1,4	3

Pour les six oléfines retenues nous avons constaté que l'effet polaire seul ne rend pas compte de la réactivité; l'équation

$$\text{(I)} \qquad \log k = \log k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^*$$

conduit à une dispersion totale des six points. Par contre, pour une équation du type

$$\text{(II)} \qquad \log k = \log k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_s$$

une corrélation satisfaisante est obtenue. Le calcul des paramètres ρ^*, δ et $\log k_0$ avec exactitude est délicat en raison du nombre peu élevé de constantes de vitesse mesurées. Aussi en première hypothèse il a été supposé que les constantes polaires ρ^* et stériques δ sont identiques à celles obtenues pour les oléfines aliphatiques ([4]) et que la substitution par des noyaux aromatiques ne modifie le centre réactionnel que par un effet de conjugaison.

On obtient ainsi l'équation suivante :

$$\text{(II')} \qquad \log k = 8,62 - 5,22 \Sigma \sigma^* + 0,90 \Sigma E_s$$

à l'aide de laquelle nous avons recalculé les différentes valeurs de $\log k$ (tableau II).

TABLEAU II.

Corrélation réactivité-structure.

Classes.	Structures.	$\log k_{mes}$.	$\Sigma\sigma^*$.	ΣE_s.	$\log k_{cal}$.	$\Delta \log k$.
B.....	PhHC=CPh$_2$	1,230	2,290	4,96	1,130	+0,100
	trans-PhHC=CHPh	1,513	2,180	4,96	1,704	−0,201
AB...	*trans*-PhHC=CMePh	2,978	1,690	3,72	3,146	−0,168
	trans-PhHC=CHMe	3,998	1,580	3,72	3,720	+0,278
B.....	PhHC=CH$_2$	3,605	2,070	4,96	2,279	+1,326
	Ph$_2$C=CPh$_2$	-	2,400	4,96	0,556	-

L'expression (II') est satisfaisante. Mis à part le cas du styrène et celui du tétraphényléthylène, l'erreur moyenne entre les constantes de vitesse mesurées et celles calculées par l'équation (II') est peu élevée (0,189 unités logarithmiques).

La valeur de k_0 relative aux oléfines aromatiques est plus élevée que celle des composés aliphatiques en raison de l'enrichissement en électrons de la double liaison éthylénique par suite de la conjugaison. Dans le cas du styrène, l'indice de valence libre sur le carbone β est très élevé en raison de l'absence de tout substituant sur le centre réactionnel. Ceci pourrait expliquer l'écart important que ce composé présente avec la corrélation établie.

En conclusion, bien que les réactivités des oléfines aliphatiques et aromatiques soient sensibles en apparence de manière différente aux effets de substitution, un traitement quantitatif à l'aide des mêmes paramètres structuraux conduit à des équations « réactivité-structure » très semblables.

(*) Séance du 17 août 1964.

(1) J. E. DUBOIS et A. SCHWARCZ, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2167.
(2) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1104.
(3) R. W. TAFT, dans *Steric Effects in Organic Chemistry*, éd. par M. S. Newman, chap. 13, John Wiley, New-York, 1956.
(4) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2101.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie organique physique,
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)

CHROMATOGRAPHIE. — *Premiers essais de films chromatographiques, à base de résines échangeuses d'ions.* Note (*) de MM. **Jean-Albin Berger**, **Gaston Meyniel** et Mme **Jacqueline Petit**, transmise par M. René Fabre.

Utilisation de nouvelles couches chromatographiques ultraminces, à base de résines échangeuses d'ions, fixées sur un support en polyester souple et transparent. Application à la séparation des halogènes et des alcalino-terreux.

Dans deux Notes précédentes [(2), (3)], ainsi que dans un Mémoire publié dans un autre recueil (4), nous avons proposé l'utilisation des résines échangeuses d'ions en chromatographie en couches minces et donné quelques exemples de séparation de composés minéraux et organiques, réalisée à l'aide de ce procédé. Les couches minces, employées dans ces expériences, sont obtenues selon la technique de E. Stahl (5) et résultent de l'étalement, sur plaque de verre, d'une suspension de

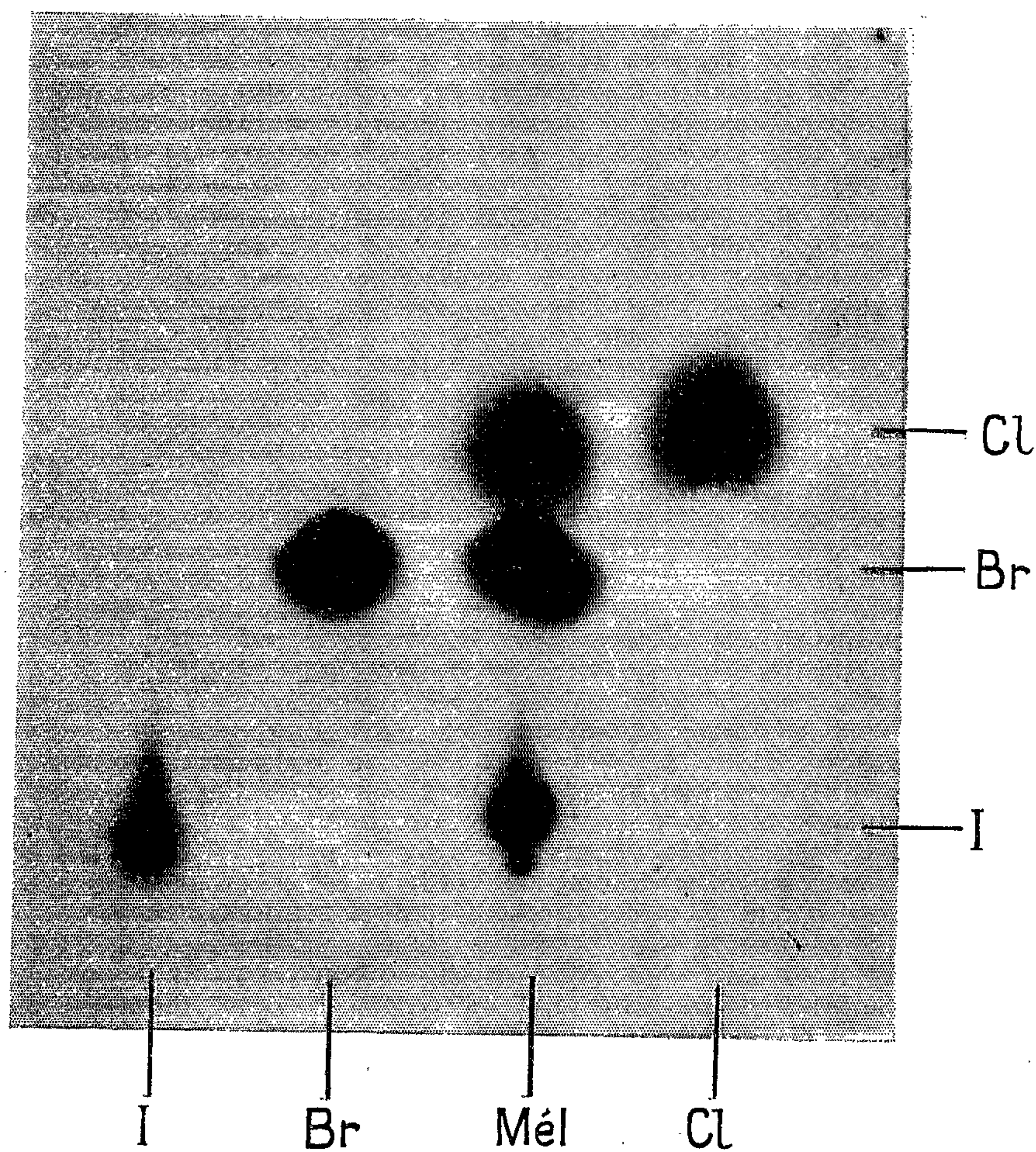


Fig. 1.

résine (30 g) et de poudre de cellulose (5 g) dans de l'eau distillée (60 cm^3); leur épaisseur moyenne est d'environ 250 μ.

Dans cette présente Note, nous proposons l'emploi de nouvelles couches chromatographiques homogènes, toujours à base de résines échangeuses d'ions, mais d'épaisseur encore plus faible (100 μ en moyenne) et fixées,

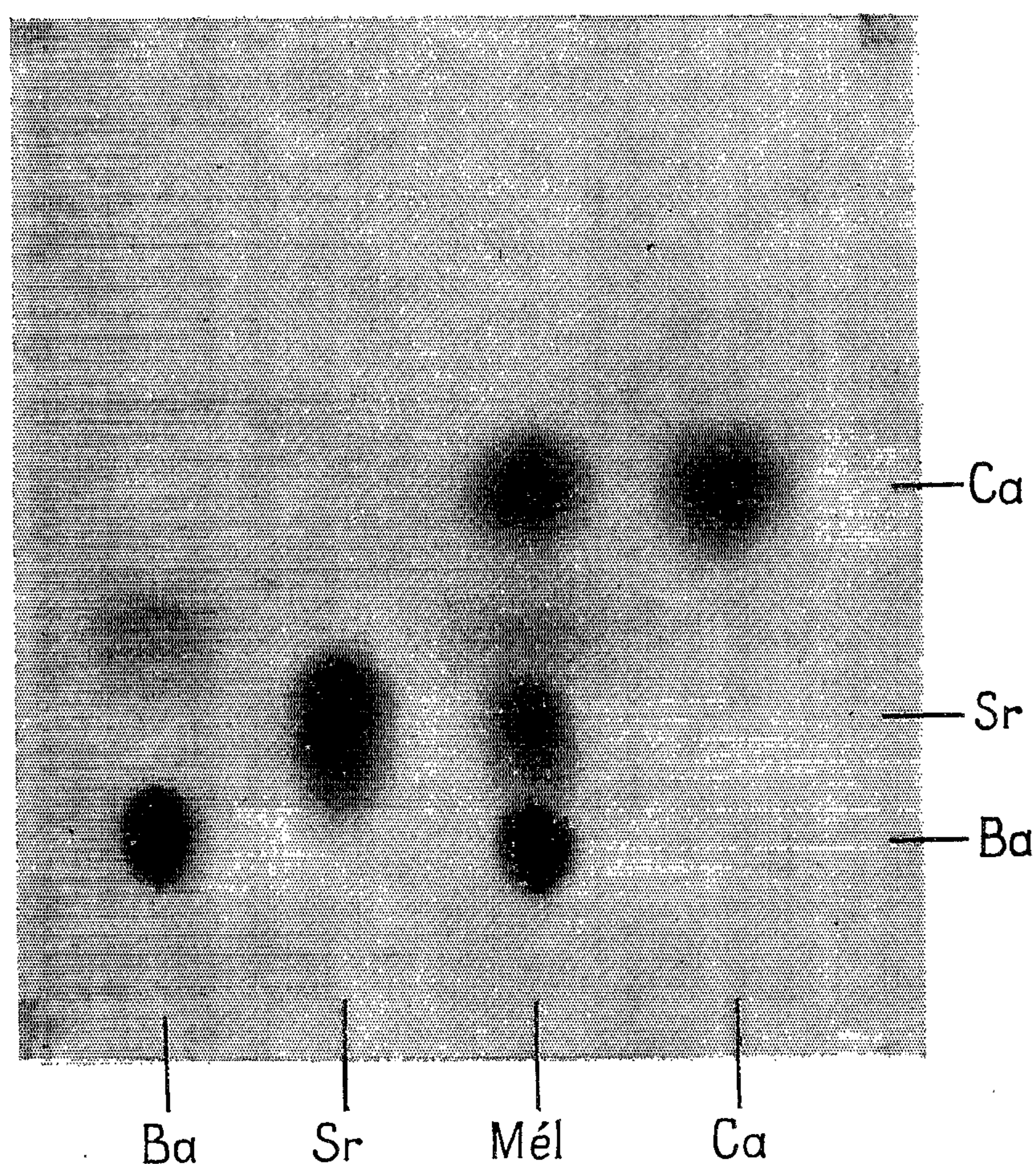


Fig. 2.

non plus sur plaque de verre, mais sur une feuille en polyester souple et transparente, elle-même d'épaisseur voisine de 150 μ ([1]).

Nous avons utilisé deux sortes de « films chromatographiques », l'un à base de résine Dowex 1 X 2, échangeuse d'anions, l'autre à base de résine Dowex 50 WX 2, échangeuse de cations; dans cette première série d'expériences, nous avons cherché à savoir, si ces nouvelles couches permettaient d'obtenir d'aussi bonnes séparations, que celles réalisées sur les couches minces classiques, utilisées jusqu'alors.

1. *Séparation des halogènes.* — Un mélange d'halogénures radioactifs, contenant $^{36}Cl^-$, $^{82}Br^-$ et $^{131}I^-$, a été soumis à une chromatographie

ascendante, sur film de résine anionique Dowex 1 X 2 (Cl^-), à l'aide du solvant habituel, à savoir une solution aqueuse molaire de $NaNO_3$.

La figure 1 montre une autoradiographie du chromatogramme obtenu et les témoins, effectués parallèlement avec les solutions pures des trois halogènes, confirment l'excellente séparation, comparable à celle obtenue sur plaque de verre.

2. *Séparation des alcalino-terreux.* — Un film chromatographique de résine échangeuse de cations Dowex 50 WX 2 (Na^+) nous a permis d'obtenir également une excellente séparation des cations alcalino-terreux, objectivée sur l'autoradiographie de la figure 2. Une solution aqueuse de lactate d'ammonium 0,75 M aboutit à la différenciation de $^{131}Ba^{++}$, $^{89}Sr^{++}$ et $^{45}Ca^{++}$, respectivement.

D'autres essais de séparation de composés chimiques variés sont actuellement en cours et nous pensons également pouvoir utiliser, comme en couches minces classiques, d'autres types de résine échangeuse d'ions. Néanmoins, ces premiers résultats soulignent les intéressantes possibilités des « films chromatographiques », qui, en libérant l'utilisateur de certaines servitudes techniques, devraient mettre très prochainement la chromatographie en couches minces à la portée du plus modeste laboratoire d'analyses.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) Produit expérimental, mis au point par les Laboratoires de Recherches de la Société Kodak-Pathé (France) et fourni, à titre privé, par M. A. Lestienne.

(2) J.-A. Berger, G. Meyniel et Mme J. Petit, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1116.

(3) J.-A. Berger, G. Meyniel, P. Blanquet et Mme J. Petit, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1534.

(4) J.-A. Berger, G. Meyniel, Mme J. Petit et P. Blanquet, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2662.

(5) E. Stahl, *Dünnschicht chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.

(*Laboratoires de Chimie analytique et de Biophysique médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du triacétylène (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée).* Note de M. **Alain Pellégatti**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée ([1]) est utilisée pour étudier la structure électronique du triacétylène. Cette molécule est linéaire et appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. L'extension de la méthode aux composés contenant des atomes hybridés en *sp* a déjà été explicitée en détail ([2]). Nous appelons x et y respectivement les orbitales atomiques π et π' orthogonalisées. Pour les orbitales atomiques π et π' de base, nous avons utilisé les orbitales hydrogénoïdes de Slater correspondant à la charge nucléaire effective 3,25. Les atomes de carbone sont numérotés de 1 à 6 en partant d'une extrémité. N'ayant pas de données expérimentales précises, nous avons postulé les distances interatomiques suivantes :

$$d_{12} = d_{56} = 1,213 \text{ Å}; \qquad d_{23} = d_{45} = 1,370 \text{ Å}; \qquad d_{34} = 1,220 \text{ Å}.$$

Les premières fonctions d'onde moléculaires et leurs énergies associées (au terme W près) valent alors :

$$\left\{\begin{array}{ll}
\varphi_1 = 0,264(x_1+x_6)+0,412(x_2+x_5)+0,510(x_3+x_4), & e_1 = 3,235 \text{ eV};\\
\varphi_2 = 0,264(y_1+y_6)+0,412(y_2+y_5)+0,510(y_3+y_4), & e_2 = 3,235 \text{ »};\\
\varphi_3 = 0,453(x_1-x_6)+0,519(x_2-x_5)+0,160(x_3-x_4), & e_3 = 4,592 \text{ »};\\
\varphi_4 = 0,453(y_1-y_6)+0,519(y_2-y_5)+0,160(y_3-y_4), & e_4 = 4,592 \text{ »};\\
\varphi_5 = -0,450(x_1+x_6)-0,286(x_2+x_5)+0,464(x_3+x_4), & e_5 = 6,932 \text{ »};\\
\varphi_6 = -0,450(y_1+y_6)-0,286(y_2+y_5)+0,464(y_3+y_4), & e_6 = 6,932 \text{ »};\\
\varphi_7 = -0,470(x_1-x_6)+0,270(x_2-x_5)+0,454(x_3-x_4), & e_7 = 17,695 \text{ »};\\
\varphi_8 = -0,470(y_1-y_6)+0,270(y_2-y_5)+0,454(y_3-y_4), & e_8 = 17,695 \text{ »};\\
\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, & \dots\dots\dots;
\end{array}\right.$$

Nous n'avons calculé que les fonctions d'onde des deux premiers états excités, *dégénérés*. En effet, ce sont elles qui conditionnent les deux premières transitions monoélectroniques : une, doublement dégénérée (qui donnera les deux transitions simples, non dégénérées, de symétrie : ${}^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^+$) et l'autre, double, non dégénérée, de symétrie : ${}^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Delta_u$. Les autres transitions, comme on l'a déjà vu pour le diacétylène ([2]), chevauchant avec les bandes de Rydberg, présentent donc un intérêt moindre.

Les charges nettes totales calculées valent

$$q_1 = q_6 = +0,094; \qquad q_2 = q_5 = -0,090; \qquad q_3 = q_4 = -0,004.$$

Les indices de liaison mobile ont pour valeurs

$$l_{12} = l_{56} = 1,890; \quad l_{23} = l_{45} = 0,642; \quad l_{34} = 1,800.$$

En appliquant la formule

$$d_{pq} = 1,447 - 0,122\, l_{pq}$$

pour des carbones hybridés en *sp* (²), on obtient les distances interatomiques :

$$d_{12} = d_{56} = 1,216 \text{ Å}; \quad d_{23} = d_{45} = 1,369 \text{ Å}; \quad d_{34} = 1,227 \text{ Å}.$$

Le très faible écart entre les distances postulées et calculées justifie *a posteriori* les hypothèses faites.

Les premières transitions monoélectroniques calculées sont les suivantes :

$^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^-$: 5,08 eV, interdite;
$^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Delta_u$: 5,12 eV, interdite;
$^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^+$: 7,72 eV, permise.

Bohlmann a étudié divers composés du triacétylène (³). En particulier, cet auteur donne le spectre du bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-triacétylène; l'enveloppe de ce qu'il appelle la deuxième série de bandes, donne pour la valeur du premier maximum d'absorption : $\sim$ 4,4-4,5 eV; la transition $0 \to 0'$ étant située à 312 mµ. Pour le triacétylène lui-même, Bohlmann trouve 300 mµ pour la transition $0 \to 0'$ et tous les divers maximums semblent à peu près également déplacés. Le substituant introduit donc un effet bathochrome d'environ 0,2 eV. Il y a en plus un effet également bathochrome dû au solvant utilisé (méthanol) qui est au moins aussi important, sinon plus, que le précédent, ainsi que nous l'avons déjà vu pour le vinylacétylène, le divinylacétylène et le butatriène, où il vaut 0,3 eV (⁴). En tenant compte de tous ces effets, nous voyons qu'on aboutit approximativement aux valeurs que nous obtenons pour les transitions $^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^-$ et $^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Delta_u$; c'est donc à ces transitions que nous attribuerons toute cette série de maximums de faible intensité. Quant à la transition $^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^+$, sa valeur nous semble très plausible. En effet, les premiers pics (transition $0 \to 0'$) de forte intensité, pour cette transition, apparaissent vers 220 mµ pour le composé étudié par Bohlmann; cependant, son étude du spectre s'arrête peu après, si bien qu'on ne peut en déduire une conclusion certaine relative à la transition verticale.

D'autres auteurs (⁵) donnent, en particulier, le spectre du diméthyl-1.6-triacétylène, en solutions alcooliques également. Pour ce composé, dans le solvant considéré, le maximum d'absorption de toute la première bande se situe toujours vers 4,5 eV et pour la transition $^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^+$, la valeur de la transition $0 \to 0'$ est inférieure à 207 mµ, soit supérieure à 6,0 eV. Ces résultats, comparables aux précédents, ne nous permettent donc pas de conclure en ce qui concerne la transition $^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^+$. Cependant, le

bon accord obtenu avec d'autres composés de la série homologue, déjà étudiés ([2]), nous permet de penser que là également nos résultats ne sont pas très éloignés de la réalité.

([1]) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
([2]) A. Julg et A. Pellégatti, *Theor. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 202.
([3]) F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 84, 1951, p. 785.
([4]) A. Julg et A. Pellégatti, *Theor. Chim. Acta* (sous presse).
([5]) J. B. Armitage, C. L. Cook, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2010.

(*Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des molybdites de lithium, d'yttrium et de lanthane.* Note (*) de M. **Philippe-Henri Hubert**, transmise par M. Georges Champetier.

Plusieurs chercheurs ont étudié les réactions de l'oxyde MoO_2 avec les oxydes alcalino-terreux [(1), (2), (2 bis), (7)] et avec les oxydes des métaux de transition au degré d'oxydation II [(3) à (6)]. Nous avons effectué des réactions analogues avec les oxydes des métaux alcalins et des métaux lanthanides.

1. *Molybdite de lithium.* — L'oxyde Li_2O a été obtenu en déshydratant la lithine LiOH Merck à 800°C sous vide pendant 24 h. Le dosage gravimétrique de Li_2O transformé en Li_2SO_4 donnait plus de 98 % de Li_2O pur.

Le bioxyde MoO_2 était préparé par réduction à 500°C du trioxyde MoO_3 pendant 36 h avec un courant d'hydrogène humidifié par passage dans de l'eau à 85°C. Il a été lavé à l'acide chlorhydrique concentré à 60°, rincé à l'eau distillée puis lavé à l'ammoniaque concentrée et bouillante, rincé définitivement et séché à 110°C. Le solide était ensuite finement broyé au mortier d'agate. Le dosage gravimétrique par réoxydation à l'air donnait $MoO_{2,01}$. La combinaison des deux oxydes a été effectuée en nacelle de platine sous vide ou sous argon.

Cet argon desséché sur P_2O_5 avait été en outre débarrassé de son oxygène par passage sur du magnésium en poudre et en ruban à 630°C. Toutefois les meilleurs résultats ont été obtenus en opérant sous vide, car il est difficile d'enlever les dernières traces d'O_2 de l'argon et l'oxydation est d'autant plus importante qu'on emploie une plus petite quantité de produit (cas des lanthanides).

Dans le système (Li_2O, MoO_2) il paraît ne se former qu'une seule espèce noire dont les clichés de diffraction X (tableau I, méthode Debye-Scherrer avec des tubes de Lindemann de 0,3 mm de diamètre, anticathode de cuivre, filtre en nickel) montrent trois raies intenses caractéristiques. Ces raies sont fines sauf la première raie intense qui semble être double.

Le composé proche de $2MoO_2$, Li_2O a une composition correspondant à $1{,}9MoO_2$, Li_2O.

TABLEAU I.

Distances réticulaires de $Li_2Mo_2O_5$.

5,18 TF (double)	2,087 TF	1,490 f
4,86 mf	1,939 m	1,428 mf
3,88 ttf	1,865 tf	1,398 ttf
2,981 mf	1,788 tf	1,376 mf
2,606 f	1,720 f large	1,258 tf
2,538 f	1,660 f large	1,233 f
2,446 F	1,627 f	1,179 mf
2,355 m	1,533 mf	

L'oxydation à l'air au rouge vif du molybdite noir en molybdate blanc nous donne une prise de poids correspondant au passage de Mo^{IV} à Mo^{VI} (la précision qui dépend du taux de volatilisation du molybdate est de l'ordre de 5 à 10 %). Lorsqu'on met en œuvre un excès de Li_2O par rapport à la formule trouvée, la poudre noire obtenue donne avec l'eau une liqueur très alcaline (alors que l'espèce de formule $Li_2Mo_2O_5$ ne s'hydrolyse pas). Cet excès de Li_2O ne peut se voir aux rayons X. L'excès de MoO_2 par rapport à la formule se reconnaît par contre immédiatement. Les réactions à 800°C ou à 900°C sont très rapides, mais elles commencent à 500°C et sont déjà totales à 700°C. Si l'on dépasse 1200°C, le molybdite commence à se décomposer en perdant de la lithine (réapparition de MoO_2 sur les clichés X).

2. *Molybdite d'yttrium.* — En faisant réagir sur MoO_2 l'oxyde Y_2O_3 à 99 % (Prolabo), on a obtenu une réaction complète, soit à 1250°C pendant 20 h, soit à 1350°C en 5 h.

Le mélange initial gris clair devient au cours du chauffage, gris foncé bleuté (la réaction ne débutant que vers 1000°C).

Formule trouvée : Y_2O_3, MoO_2 ou Y_2MoO_5.

Un excès de Y_2O_3 ou de MoO_2 par rapport à la formule, se voit immédiatement sur les clichés de rayons X (tubes de verre de Lindemann employés : 0,2 mm de diamètre). Les raies Debye-Scherrer sont fines : deux raies intenses très proches l'une de l'autre (tableau II).

TABLEAU II.

Distances réticulaires de Y_2MoO_5.

3,585 mf	2,05 ttf	1,520 mf
3,230 F	1,967 m	1,476 tf
3,145 F	1,946 m	1,434 f
2,924 f	1,875 m	1,430 f
2,878 ttf	1,749 ttf	1,416 ttf
2,769 tf	1,714 f	1,348 f
2,703 mF	1,705 f	1,264 mf
2,668 tf	1,651 f	1,138 f
2,578 f	1,629 mF	1,100 mf
2,239 mF	1,622 mf	1,096 f
2,164 tf	1,601 ttf	0,8995 f
2,139 tf	1,578 ttf	0,843 mf
		0,799 mf large

La réaction est bien plus lente qu'avec Li_2O. Le composé Y_2MoO_5 s'oxyde au rouge en reprenant la couleur blanche des molybdates.

L'augmentation de poids est à moins de 5 % près de celle du passage de Mo^{IV} à Mo^{VI}.

3. *Molybdite de lanthane.* — En faisant réagir sur MoO_2 l'oxyde La_2O_3 99,9 % (Serlabo) calciné à 1100°C, on a obtenu en moins de 4 h

à 1250°C une réaction complète. Le mélange initial gris clair devenait noir intense après réaction (qui ne débute que vers 950°C).

La formule trouvée est La_4MoO_8 ou La_2O_3, 0,5 MoO_2. Un excès de La_2O_3 par rapport à cette formule apparaît visiblement par diffraction X et le produit obtenu dans ce cas est gris. Un excès de MoO_2 jusqu'à la formule MoO_2, La_2O_3 donne d'abord en gros le même cliché, puis le système se complique. Il semble toutefois qu'il y ait MoO_2 libre à partir de proportions de MoO_2 supérieures au rapport 3 MoO_2, La_2O_3.

Il est nécessaire de faire les réactions sous vide car La_2O_3 s'hydrate rapidement pendant la pesée et au cours du mélange avec MoO_2. Sous un courant très lent d'argon, la vapeur d'eau joue un rôle d'oxydant alors qu'elle s'élimine sous vide pendant le chauffage. Les raies D. S. sont moins fines que pour les diagrammes précédents (une raie très intense) (tableau III).

TABLEAU III.

Distances réticulaires de La_4MoO_8.

3,46 m	2,167 f	1,685 m
3,195 TF	2,071 f	1,655 m
3,103 tf	1,991 f	1,599 tf
3,025 m	1,955 mF	1,541 f
2,947 f	1,869 tf large	1,318 f
2,813 f	1,770 m	1,269 mf large
2,736 m	1,724 tf	1,228 f
2,308 mf		

Le contrôle de la formule du composé pouvait être fait encore ici par gain de poids à l'oxydation au rouge.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

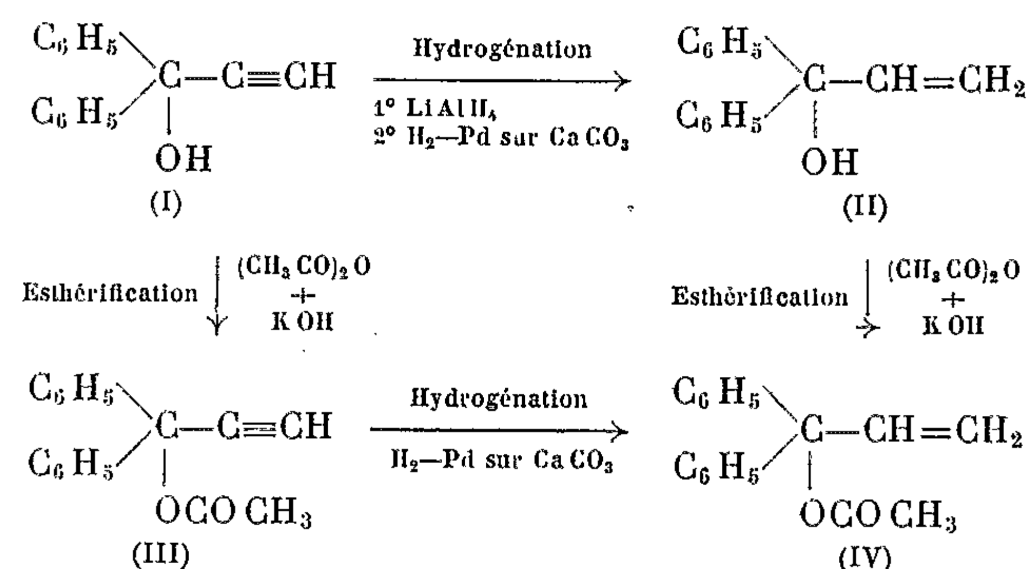
(1) W. MUTHMANN, *Liebigs Ann.*, 238, 1887, p. 134.
(2) R. SCHOLDER et L. BRIXNER, *Z. Naturforsch.*, 10 *b*, 1955, p. 178; *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 461.
(2 *bis*) W. KLEMM, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 467.
(3) W. MC CARROL, R. WARD et L. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2909 et 79, 1957, p. 5410.
(4) J. VILLADSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 757.
(5) G. MONNIER, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 298 et 1252.
(6) Y. D. KOZMANOV, *Zhur. Neor. Khim.*, 3, 1958, p. 1267 et 5, 1960, p. 2048.
(7) D. BALZ, *Dissert.*, Karlsruhe, 1954.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, 18, quai Claude Bernard, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du diphényl-*1.1 *propène-*2 *ol-*1 *à partir du diphényl-*1.1 *propyne-*2 *ol-*1. Note (*) de MM. **Pierre Martinet** et **Henri Doupeux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation du diphényl-1.1 propène-2 ol-1 et de son dérivé acétoxylé, étude des spectres infrarouge et ultraviolet de ces composés.

A partir du diphényl-1.1 propyne-2 ol-1, obtenu par condensation de la benzophénone à l'acétylène sec en présence de potasse [(1), (2)], il nous a été possible de préparer le diphényl-1.1 propène-2 ol-1 ainsi que son ester acétique; les deux produits à notre connaissance n'avaient pas encore été obtenus.



Le diphényl-1.1 propène-2 ol-1 (II) est un liquide visqueux, incolore; à basse température il donne des masses pâteuses incristallisables, $É_1$ 133,5-135°C; n_D^{24} 1,5894; d_4^{24} 1,0892; R. M., calculée : 65,01; théorique : 65,33.

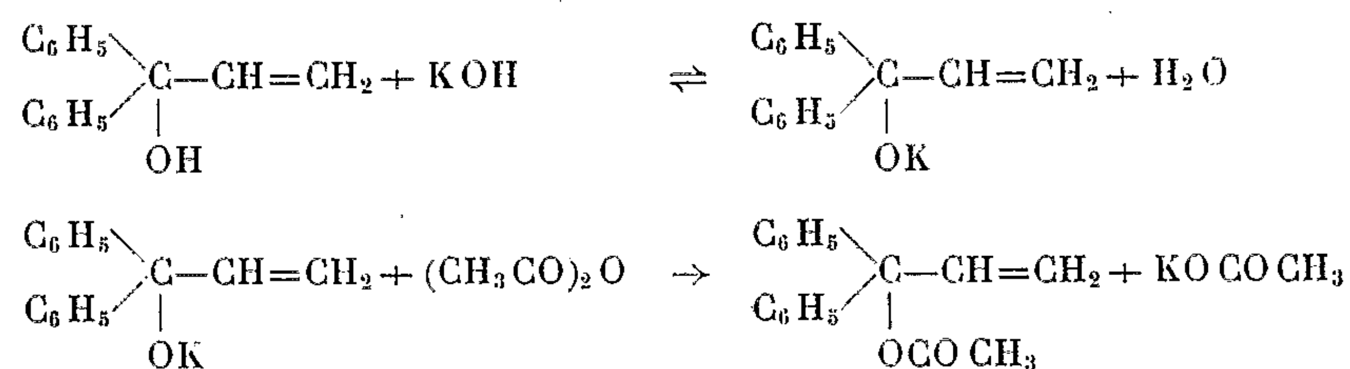
Il est accessible par hydrogénation du diphényl-1.1 propyne-2 ol-1, soit par l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther anhydre comme solvant, soit par hydrogénation catalytique dans le cyclohexane, à la pression atmosphérique, en présence de palladium sur carbonate de calcium traité à l'acétate de plomb (3). Toutefois, l'hydrure de lithium et d'aluminium ne permet pas une hydrogénation totale et l'alcool (II) obtenu, est toujours souillé de l'alcool (I) qui lui a donné naissance. Les deux alcools de constantes physiques très voisines sont difficilement séparables même en chromatographie préparative en phase vapeur.

L'acétoxy-1 diphényl-1.1 propyne-2 (III) résulte de l'esthérification de l'alcool correspondant par l'anhydride acétique en présence de potasse (4). Dans les mêmes conditions, nous avons pu transformer le diphényl-1.1 propène-2 ol-1 en acétoxy-1 diphényl-1.1 propène-2 (IV).

Par recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient un solide blanc bien cristallisé, F 92,5-93°C.

L'indice de saponification confirme la formule brute $C_{17}H_{16}O_2$; indice de saponification, calculé : 255 ; théorique : 252.

Tous les autres essais de préparation de l'acétoxy-1 diphényl-1.1 propène-2 suivant diverses méthodes d'acétylation se sont avérés inefficaces. Nous pensons donc que, comme dans le cas du diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 ([5]), l'acétylation nécessite la formation intermédiaire d'un alcoolate alcalin.



Dans les mêmes conditions que pour l'alcool (I), l'hydrogénation catalytique de l'ester acétylénique (III) conduit également à l'ester éthylénique (IV), cependant celle-ci n'est jamais complète ; on obtient toujours un mélange des deux esters, le catalyseur perdant très rapidement son efficacité.

Pour préciser la structure des composés (II) et (IV) nous avons déterminé leurs spectres d'absorption infrarouge et ultraviolet. Les spectres infrarouges ont été réalisés sur les produits, soit purs, soit en solution dans le tétrachlorure de carbone avec un spectrophotomètre à réseau Perkin Elmer type 137 G pour le domaine des longueurs d'onde de 2,5 à 7,5 μ. Les mesures d'absorption dans l'ultraviolet ont été faites sur les produits en solution dans l'alcool éthylique avec un spectrophotomètre Optica type CF 4.

	≡C—H (cm⁻¹).	H—C(R)=CH₂ (cm⁻¹).	—C≡C— (cm⁻¹).	>C=C< (cm⁻¹).	>C=CH₂ (cm⁻¹).	OH libre (cm⁻¹).	OH associé (cm⁻¹).	>C=O esters (cm⁻¹).
$(C_6H_5)_2C(OH)$—C≡CH......	3311 (3260)	–	2114 (2105)	–	–	3610	3472 (3390)	–
$(C_6H_5)_2C(OCOCH_3)$—C≡CH......	3311	–	2114	–	–	–	–	1754
$(C_6H_5)_2C(OH)$—CH=CH₂.....	–	2967, 2924, 2874	–	1639	1401	3597	3344	–
$(C_6H_5)_2C(OCOCH_3)$—CH=CH₂.....	–	2976, 2924	–	1639	1401	–	–	1736

Dans le tableau ci-contre nous indiquons les nombres d'onde des principales bandes d'absorption infrarouge observées pour les quatre composés. On remarque dans les spectres des produits II et IV la disparition de la bande 2114 cm^{-1} caractéristique de la liaison acétylénique primaire et l'apparition d'une bande à 1639 cm^{-1} due à l'existence d'une liaison éthylénique, la position vinylique de celle-ci est prouvée par la présence d'une bande à 1401 cm^{-1} spécifique du groupement vinylique. Ceci est confirmé par la disparition de la vibration d'élongation de la liaison C—H du groupement acétylénique primaire à 3 311 cm^{-1}, et l'apparition de trois vibrations d'élongation des liaisons C—H du groupement vinylique 2 967, 2 924, 2 874 cm^{-1}.

On note, d'autre part, que la transformation de la liaison acétylénique en liaison éthylénique entraîne une diminution des nombres d'onde des vibrations caractéristiques des groupements hydroxy et acétoxy. Les bandes d'absorption du composé acétylénique (I) ont déjà été publiées ([6]) avec des valeurs légèrement différentes de celles que nous avons obtenues; elles sont notées entre parenthèses dans le tableau. Nous pensons que les différences observées avec nos mesures, proviennent du fait que nous avons utilisé un appareil à réseau, beaucoup plus dispersif dans le domaine des longueurs d'onde étudiées.

L'étude comparative de l'absorption dans l'ultraviolet des composés des deux séries montre que l'hydrogénation de la liaison acétylénique en liaison éthylénique ne modifie pas le spectre, et nous retrouvons pour les composés (II), (III) et (IV) les trois bandes 252, 257, 264 mμ déjà citées par P. Cadiot ([5]) pour l'alcool acétylénique (I).

(*) Séance du 31 août 1964.

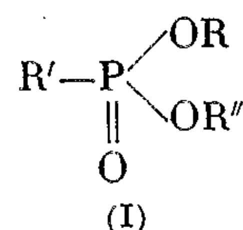
(1) P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 100-104.
(2) H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4990-4996.
(3) Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 446.
(4) P. Cadiot, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 214-272.
(5) P. Cadiot, *Thèse de Doctorat de Sciences physiques*, Paris, 1956.
(6) R. Glénat, *Thèse de Doctorat de Sciences physiques*, Grenoble, 1959.

(Laboratoire de Chimie organique V, E.N.S.C.C., 71, boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des diesters asymétriques des acides alcoyl et aralcoyl-phosphoniques.* (*) Note de MM. **Pierre Chabrier**, **Nguyen Thanh Thuong** et Mlle **Françoise Convert**, présentée par M. Marcel Delépine.

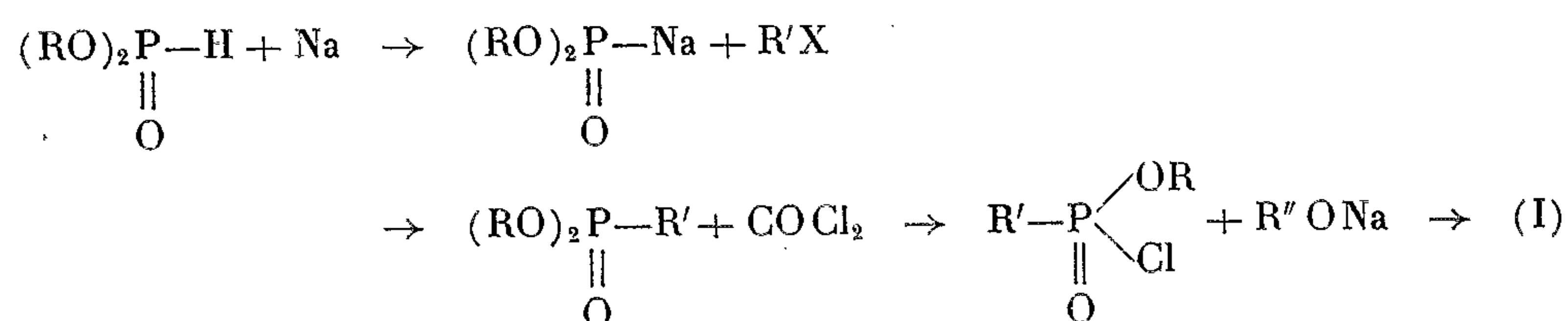
Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation des diesters asymétriques des acides alcoyl et aralcoyl-phosphoniques à partir des alcoyl ou aralcoyl-phosphonates de O-méthyltétraméthylammonium.

Les diesters asymétriques (I) des acides alcoyl et aralcoyl-phosphoniques sont peu connus,

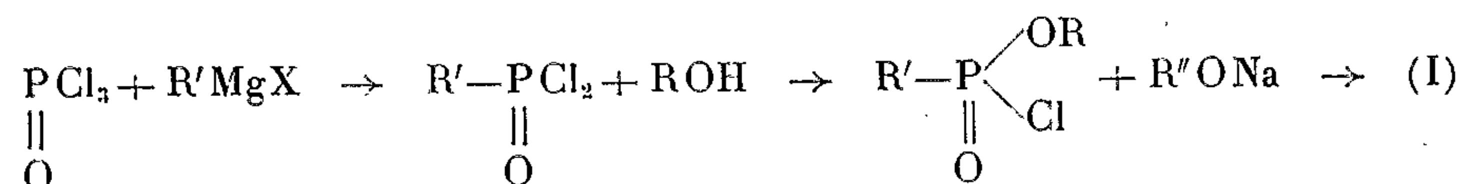


A. M. De Roos et H. J. Toet [(1), (2)] ont préparé quelques diesters (I) en utilisant deux méthodes différentes schématisées par les équations suivantes :

Première méthode :



Deuxième méthode :



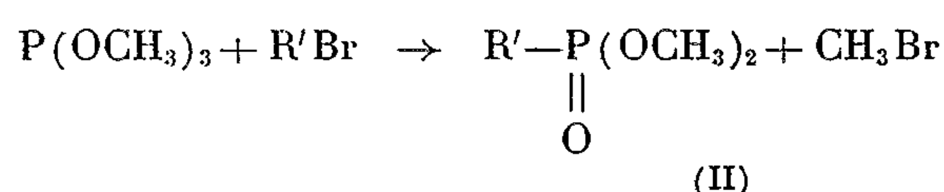
Les rendements de ces méthodes sont en général assez faibles.

Dans des Notes précédentes [(3), (4), (5)], nous avons montré que les triesters de l'acide orthophosphorique renfermant un groupement « méthyl », réagissaient sur la triméthylamine pour conduire au sel de tétraméthylammonium, ce dernier pouvant être engagé dans une réaction de double décomposition pour redonner un nouveau triester.

Dans cette Note, nous indiquerons une nouvelle méthode de préparation des diesters asymétriques des acides alcoyl et aralcoyl-phosphoniques (I).

Ces composés (I) ont été préparés à partir du phosphite triméthylique à la suite des réactions suivantes :

A. *Alcoyl ou aralcoyl-phosphonates diméthyliques* (II). — Ces composés (II) s'obtiennent par action d'un halogénure d'alcoyle ou d'aralcoyle en excès (100 % bromure de préférence) sur le phosphite triméthylique en milieu benzénique, au reflux,



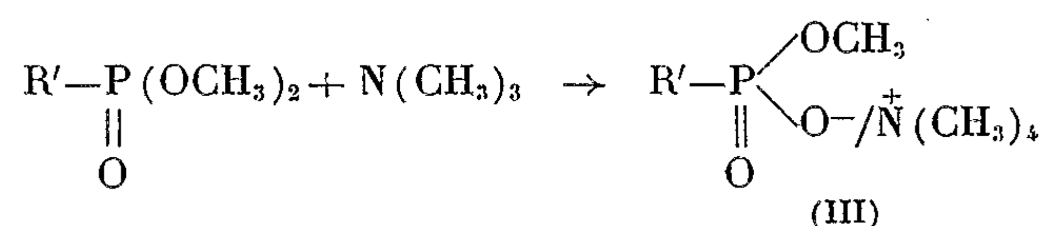
Dans le cas particulier où l'on emploie l'iodure de méthyle, il suffit d'utiliser seulement 5 % de la quantité théorique de ce composé, la réaction s'autocatalysant.

Le tableau I indique quelques constantes des composés nouveaux préparés.

TABLEAU I.

Formules.		É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
$(CH_3O)_2P(=O)—CH_2—COO—C_2H_5$	$(C_6H_{13}O_5P)$	100-105/13	1,4248
$(CH_3O)_2P(=O)—CH_2—C_6H_4Cl$ (Cl en ortho)	$(C_9H_{12}O_3PCl)$	103-105/0,04	1,527
$(CH_3O)_2P(=O)—CH_2—CH{=}CH_2$	$(C_5H_{11}O_3P)$	82/13	1,434
$(CH_3O)_2P(=O)—CH_2—C_6H_5$	$(C_9H_{13}O_3P)$	152/13	1,513

B. *Alcoyl ou aralcoyl-phosphonates de* O-*méthyltétraméthylammonium* (III). — Ces composés (III) ont été préparés par action de la triméthylamine sur (II) en milieu acétonique, en chauffant durant plusieurs heures vers 80° en flacon scellé,



Le sel de tétraméthylammonium précipite.

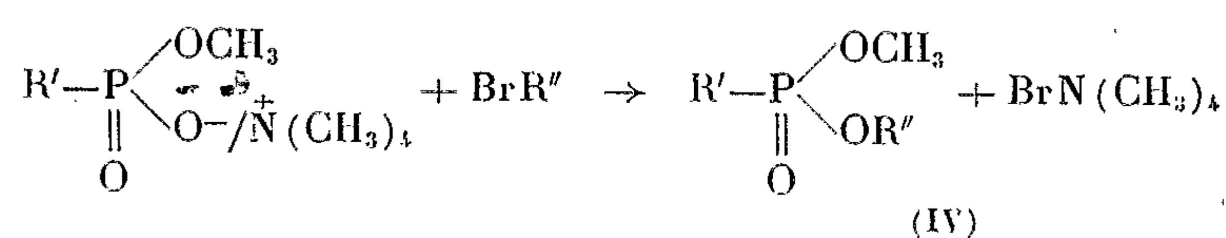
Les rendements atteignent 80 %.

Le tableau II donne le point de fusion des sels de tétraméthylammonium préparés.

TABLEAU II.

Formules.		F (°C).
$CH_2{=}CH{-}CH_2(CH_3O)P(O){-}O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4$	$(C_8H_{20}O_3PN)$	174
$C_2H_5{-}OCO{-}CH_2(CH_3O)P(O){-}O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4$	$(C_9H_{22}O_5PN)$	62
$Cl{-}C_6H_4{-}CH_2(CH_3O)P(O){-}O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4$	$(C_{12}H_{21}O_3PNCl)$	196
$C_6H_5{-}CH_2(CH_3O)P(O){-}O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4$	$(C_{12}H_{22}O_3PN)$	200
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2O(CH_3)P(O){-}O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4$	$(C_8H_{22}O_3PN)$	160

C. *Alcoyl ou aralcoyl-phosphonates de* O-*méthyl* O-*alcoyl ou aralcoyl* (IV). — Ces composés (IV) ont été obtenus par action d'un bromure d'alcoyle ou d'aralcoyle sur un sel de tétraméthylammonium (III). La réaction s'effectue commodément dans le chloroforme, milieu dans lequel le bromure de tétraméthylammonium est insoluble,



$$R'{-}P(O)(OCH_3){-}O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4 + BrR'' \rightarrow R'{-}P(O)(OCH_3)(OR'') + BrN(CH_3)_4$$

(IV)

Le dérivé (IV) est purifié par distillation sous vide poussé.

On peut, à partir des composés (IV), obtenir d'autres dérivés (I) en effectuant à nouveau les opérations B et C.

Le tableau III indique les constantes de quelques alcoyl ou aralcoyl-phosphonates de dialcoyl.

TABLEAU III.

Formules.		É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
$CH_3{-}P(O)(OCH_3)(OCH_2{-}CH{=}CH_2)$	$(C_5H_{11}O_3P)$	89/13	1,435
$CH_3{-}P(O)(OCH_3)(OCH_2{-}C_6H_4{-}Cl)$	$(C_9H_{12}O_3PCl)$	90-94 /0,05	1,513

Formules.		É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
$CH_3-P(=O)(OCH_3)-OCH_2-C_6H_4Cl$ (o-chloro)	$(C_9H_{12}O_3PCl)$	105-110/$_{0,03}$	1,520
$CH_3-P(=O)(OCH_3)-OCH(CH_3)-CH_3$	$(C_5H_{13}O_3P)$	69/$_{13}$	1,412
$CH_3-P(=O)(OCH_3)-OCH_2-CH_2-CH_3$	$(C_5H_{13}O_3P)$	84/$_{13}$	1,417
$CH_3-P(=O)(OCH_3)-OCH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$(C_6H_{15}O_3P)$ ...	97/$_{13}$	1,420
$CH_3-P(=O)(OCH_3)-OCH_2-C_6H_5$	$(C_9H_{13}O_3P)$	159/$_{13}$	1,509
$CH_3-P(=O)(OCH_2-CH_2-CH_3)-OCH_2-C_6H_5$	$(C_{11}H_{17}O_3P)$	95-100/$_{0,02}$	1,496

Toutefois, si la méthode décrite est plus commode et conduit à de meilleurs rendements que celle de De Roos utilisant le phosgène, elle ne s'applique qu'aux dérivés alcoylés et aralcoylés, alors que la méthode de De Roos permet de préparer également des dérivés arylés.

(*) Séance du 14 septembre 1964.

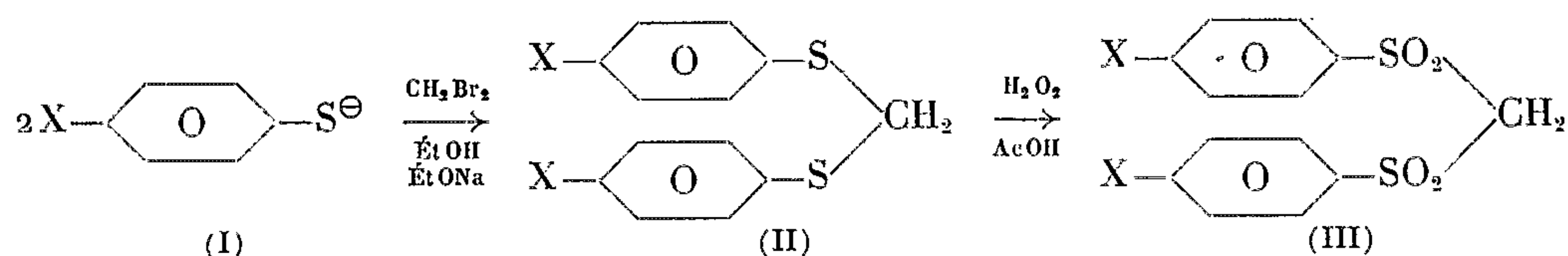
(1) A. M. DE ROOS et H. J. TOET, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 1959, p. 59-66.
(2) A. M. DE ROOS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 78, 1959, p. 104-109.
(3) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(4) J. CHEYMOL, P. CHABRIER et N. T. THUONG, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2451.
(5) P. CHABRIER et N. T. THUONG, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2846.

(*Institut de Pharmacologie,
Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de disulfonyl- et de trisulfonyl-méthanes.* Note (*) de MM. **Georges Jeminet** et **Alain Kergomard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude parallèle à celle effectuée dans ce laboratoire sur certaines sulfonamides ([1]), nous avons préparé quelques bis-(phénylsulfonyl) méthanes (III) et bis-(phénylsulfonyl) méthylsulfonyl méthanes (IV) substitués en méta ou en para sur le noyau benzénique.

1. — *Bis (phénylsulfonyl) méthanes.* — Nous avons réalisé leurs préparations d'après le principe suivant :



a. Le premier stade est une substitution nucléophile entre le cation thiophénate (I) et le bromure de méthylène.

On dissout 0,2 mole de thiophénol dans 150 ml d'une solution (2 N) d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu, on ajoute goutte à goutte 0,1 mole de bromure de méthylène. On chauffe doucement pendant 30 mn. On filtre immédiatement le bromure de sodium présent, le β-disulfure précipite à froid.

TABLEAU I.

Disulfures (II).

Substituants.	F (°C) trouvés.		F (°C) littérature.		Analyse (%).	C.	H.	S.
H	40	(ÉtOH)	40	[(5), (7)]		–	–	–
4-CH_3	32	»	32	(6)		–	–	–
3-CH_3	Huile		–			–	–	–
4-OCH_3	66 - 67	(ÉtOH)	–		calc. :	61,61	5,51	21,93
					tr. :	61,78	5,58	21,74
4-F	10 - 11	»	144 -147 (2) (1 mm)			–	–	–
4-Cl	39 - 39,5	»	–		calc. :	51,83	3,46	21,29
					tr. :	51,83	3,24	21,50
3-Cl	14,5- 15	»	190 -200 (2) (2,5 mm)			–	–	–
4-Br	70,5- 71,5	»	–		calc. :	40,01	2,58	16,44
					tr. :	39,94	2,68	16,61
4-NO_2	178 -179	(AcOH)	179	[(2), (8)]		–	–	–
4-NH_2	100 -101	(ÉtOH)	99,5-100 (2)			–	–	–
3.4-$(OCH_3)_2$	118,5-119,5	(AcOH)	–		calc. :	57,97	5,78	18,19
					tr. :	58,11	5,90	17,90

Nous avons préparé un certain nombre de disulfures (II) dont la préparation a déjà été donnée [2]. Quatre sont nouvellement décrits [X = 4-OCH_3, 4Cl, 4Br, 3.4-$(OCH_3)_2$].

[Le substituant X des formules (I), (II), (III) peut être en position 3 ou 4.]

b. Le deuxième stade est une oxydation par l'eau oxygénée en solution dans l'acide acétique :

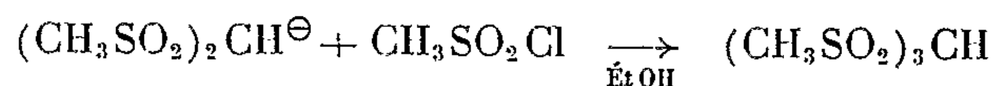
On dissout 0,05 mole du β-disulfure dans 100 ml d'acide acétique glacial. On ajoute à froid goutte à goutte 25 ml d'eau oxygénée à 30 % (10 % en excès). On chauffe à l'ébullition 2 h, puis laisse revenir à la température ambiante, la disulfone précipite. Le rendement global de la réaction est voisin de 80-85 %.

TABLEAU II.

Disulfones (III).

Substituants.	F (°C) trouvés.		F (°C) littérature.	Analyse (%).	C.	H.	S.
H	118-119	(ÉtOH)	118-119 [(5), (7)]		–	–	–
4-CH_3	134-135	»	135 (6)		–	–	–
3-CH_3	99-99,5	»	–	calc. :	55,53	4,97	19,76
				tr. :	55,34	4,96	20,02
4-OCH_3	176-177	(AcOH)	–	calc. :	50,54	4,52	17,99
				tr. :	50,68	4,40	18,07
4-F	184,5-185,5	(ÉtOH)	–	calc. :	46,98	3,03	19,29
				tr. :	46,95	3,20	19,28
4-Cl	188-189	(AcOH)	–	calc. :	42,74	2,76	–
				tr. :	42,76	2,83	–
3-Cl	175-176	»	–	calc. :	42,74	2,76	17,56
				tr. :	42,79	2,68	17,92
4-Br	210-211	»	–	calc. :	34,37	2,22	14,12
				tr. :	34,11	2,54	13,91
4-NO_2	228,5-229,5	»	–	calc. :	40,41	2,60	16,60
				tr. :	40,33	2,43	16,44
4-NH_2	148-149	(ÉtOH)	149 (4)		–	–	–
3.4-$(OCH_3)_2$	208-209	(AcOH)	–	calc. :	49,02	4,84	15,40
				tr. :	49,02	4,80	15,44

2. *Bis-(phénylsulfonyl) méthylsulfonyl méthanes.* — H. Böhme et R. Marx [1] ont réalisé la transformation du bis-(méthylsulfonyl) méthane en tri-(méthylsulfonyl) méthane selon le principe :



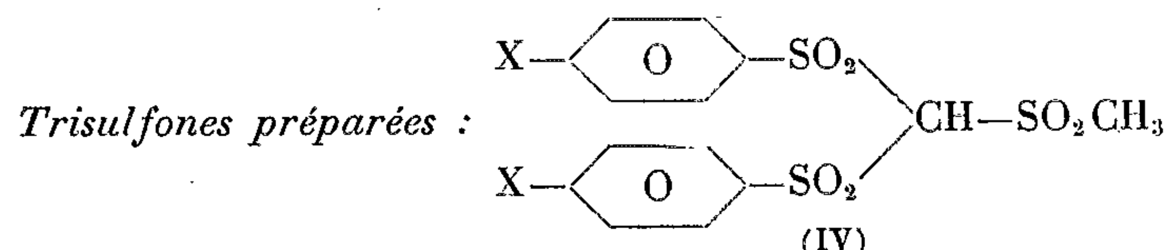
$$(CH_3SO_2)_2CH^{\ominus} + CH_3SO_2Cl \xrightarrow[\text{ÉtOH}]{} (CH_3SO_2)_3CH$$

Nous avons appliqué cette méthode aux β-disulfones aromatiques.

On dissout 0,01 mole de disulfone dans 20 ml d'acétone, on ajoute cette solution à 10 ml d'une solution 2 N d'éthylate de sodium (dans l'alcool absolu); 0,01 mole de chlorure de méthyl-sulfonyle sont ensuite additionnés. Après 3 h d'ébullition à reflux, on filtre NaCl présent. Le filtrat est étendu d'eau. On sépare la trisulfone en la dissolvant dans la soude à 10 % et en la reprécipitant par HCl à 33 %.

TABLEAU III.

Trisulfones préparées :



Substituants.	F (°C) trouvés.	F (°C) littérature.		Analyse (%). C.	H.	S.
H	230-231	–	calc. :	44,90	3,77	25,69
			tr. :	45,04	3,76	25,97
4-CH_3	200-201	–	calc. :	47,74	4,50	23,90
			tr. :	47,72	4,59	23,66
3-CH_3	179-180	–	calc. :	47,74	4,50	23,90
			tr. :	47,56	4,39	23,85
4-F	203-204	–	calc. :	40,97	2,95	23,21
			tr. :	40,92	2,93	23,54
4-Cl	262-263	–	calc. :	37,92	2,73	21,70
			tr. :	38,07	2,78	21,80
3-Cl	237-238	–	calc. :	37,92	2,73	21,70
			tr. :	38,07	2,77	21,90
4-Br	267-268	–	calc. :	31,59	2,27	18,07
			tr. :	31,76	2,35	18,20

Les substituants en 4-OCH_3, 4-NO_2, 3.4-OCH_3 ne permettent pas de préparer les produits attendus.

Les chlorures de benzènesulfonyle et de para-toluène sulfonyle ne réagissent pas dans les mêmes conditions opératoires. Nous avons donc essayé la méthode de synthèse directe, identique à celle des β-disulfones. Ce sera l'objet d'une publication suivante.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) H. BOHME et R. MARX, *Ber.*, 74, 1941, p. 1667.
(2) R. F. BROOKES, J. E. CRANHAM, W. A. CUMMINGS, D. GREENWOOD et H. A. STEVENSON, *J. Sc. Food. Agr.*, 8, 1957, p. 31.
(3) G. DAUPHIN et A. KERGOMARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, p. 486.
(4) FOURNEAU, J. TRÉFOUËL, T. TRÉFOUËL, NITTI et BOVET, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 393.
(5) E. FROMM, *Ann. Chem.*, 253, 1889, p. 161.
(6) E. FROMM, *Ibid.*, 394, 1912, p. 348.
(7) R. OTTO et J. TROEGER, *Ber*, 25, 1892, p. 3428.
(8) W. R. WALDRON et E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2409.

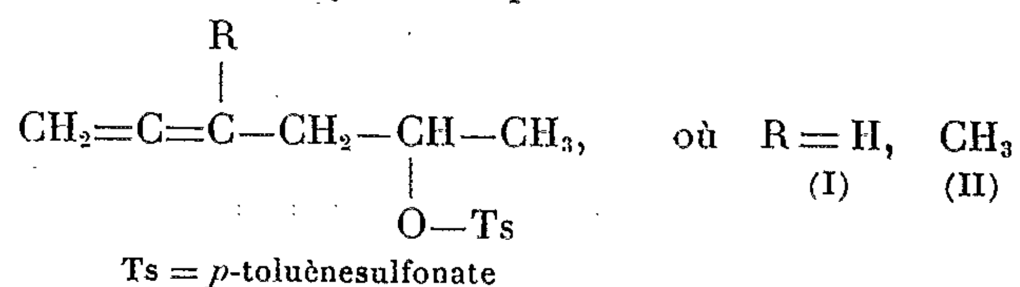
(*Laboratoire de Chimie organique* 3 *de la Faculté des Sciences,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse de p-toluènesulfonates d'alcools β-alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Maurice Santelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse de *p*-toluènesulfonates d'alcools β-alléniques conduit, soit à une alcoylcyclopropylcétone, soit à un mélange d'alcools dérivant du méthylène-cyclobutane.

La publication récente d'une Note relative à la solvolyse de divers substrats β-alléniques [1], nous amène à publier les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine.

Les substrats β-alléniques constituent un système homoallylique et l'on peut, *a priori*, prévoir deux possibilités d'évolution : soit la formation de cyclopropylcétones, soit la formation de méthylènecyclobutanols. Nous avons étudié l'hydrolyse de *p*-toluènesulfonates du type



Les résultats obtenus sont très différents dans les deux cas.

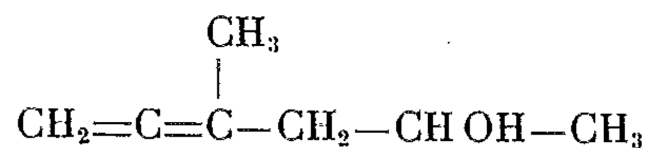
A. Préparation des *p*-toluènesulfonates :

1° L'hexadiène-1.2 ol-5,

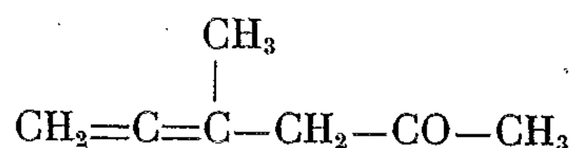


obtenu par réduction de l'hexène-3 yne-5 ol-2 à l'aide d'hydrure double de lithium et d'aluminium [2], est traité par le chlorure de *p*-toluènesulfonyle en solution dans la pyridine [3]. La pyridine est ensuite chassée sous pression réduite. Le spectre infrarouge du résidu huileux obtenu présente les bandes suivantes : ν_{as}(>C=C=C<) 1960 cm^{-1}; $\nu(=CH_2)$ 850 cm^{-1}; cycle aromatique 1603 cm^{-1}; R—SO_2—O— 1351 et 1180 cm^{-1}. On note l'absence des bandes attribuables à l'alcool et à la pyridine.

2° Le méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5,



a été préparé par réduction de la méthyl-3 hexadiène-1.2 one-5,



au moyen d'hydrure double de lithium et d'aluminium. Cette cétone,

dont la méthode de synthèse sera publiée ultérieurement, et l'alcool correspondant possèdent les constantes suivantes :

— méthyl-3 hexadiène-1.2 one-5 : $\acute{E}_{10}$ 43-43°,5; n_D^{24} 1,4600; d_4^{24} 0,8764; R. M. exp. 34,376; calc. 33,603; exaltation : 0,773; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 126°; spectre ultraviolet : λ_{max}^{alcool} 3500 Å; $\varepsilon_{max}^{alcool}$ 22 500; spectre infrarouge : $\nu_{as}(>C=C=C<)$ 1959 cm^{-1}; $\nu_s(C=O)$ 1719-1712 cm^{-1}; $\nu(=CH_2)$ 3 046 cm^{-1}; $\tau(=CH_2)$ 851 cm^{-1};

— méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5 : $\acute{E}_{10}$ 55°; n_D^{22} 1,468; d_4^{22} 0,8747; R. M. exp. 35,59; calc. 35,117; exaltation : 0,473; spectre infrarouge : $\nu(OH)$ 3 390 cm^{-1}; $\nu_{as}(>C=C=C<)$ 1965 cm^{-1}; $\nu(=CH_2)$ 3 050 cm^{-1}; $\tau(=CH_2)$ 855-840 cm^{-1}.

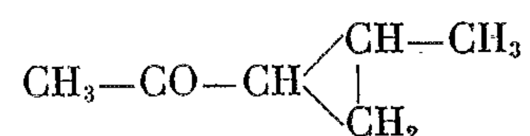
L'alcool est traité par le chlorure de *p*-toluènesulfonyle comme dans le cas précédent.

B. Hydrolyse. — L'hydrolyse des *p*-toluènesulfonates se fait à 80° en solution aqueuse tamponnée. Pour 0,2 mole d'ester, on emploie 1000 ml d'une solution aqueuse contenant 0,2 mole d'acide acétique et 0,2 mole d'acétate de sodium. Après 90 mn d'agitation à 80°, on entraîne à la vapeur d'eau. La couche organique séparée par décantation est lavée à l'eau bicarbonatée, et les eaux de lavage sont extraites à l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium, l'éther est chassé et les produits sont distillés sous pression réduite.

1° *Cas du p-toluènesulfonate de l'hexadiène*-1.2 *ol*-5 (I). — La chromatographie en phase gazeuse du produit d'hydrolyse brut montre la présence de trois composés :

a. Des carbures provenant d'une réaction d'élimination, en très faible quantité (concentration inférieure à 3 %);

b. Une fraction importante (67 %), constituée par une cétone, identifiée comme étant l'acétyl-1 méthyl-2 cyclopropane

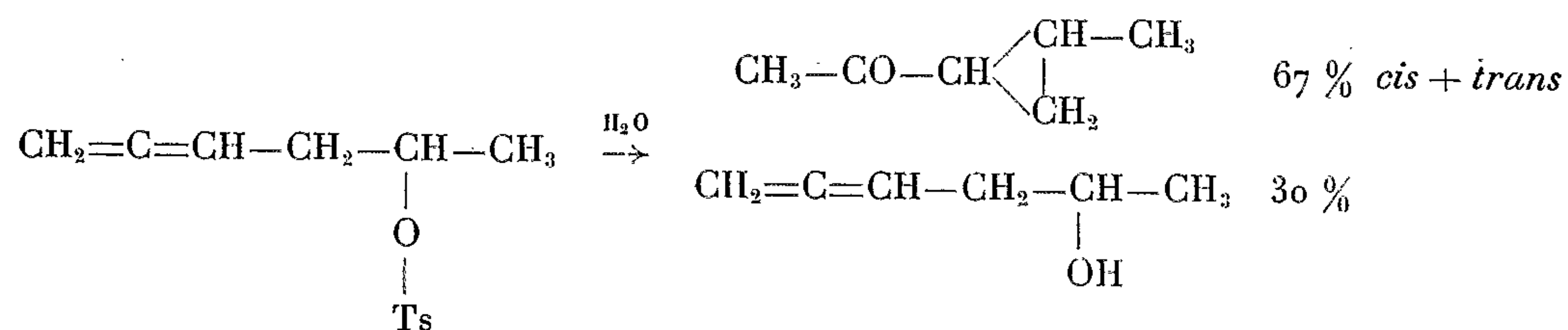


constantes physiques : $\acute{E}_{45}$ 52-55°; n_D^{25} 1,4272; d_4^{25} 0,877; R. M. exp. 28,70; calc. 28,41; exaltation : 0,29; dinitro-2.4 phénylhydrazone brute, F 111° après une cristallisation, F 122°. La littérature indique : $\acute{E}_{91}$ 64-65°; n_D^{25} 1,4241; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 93-95° (4); $\acute{E}_{100}$ 67-69°; n_D^{18} 1,4270; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 87-88° (5).

Les différences entre les températures de fusion des dinitrophénylhydrazones pourraient provenir des variations des proportions relatives des isomères *cis* et *trans*.

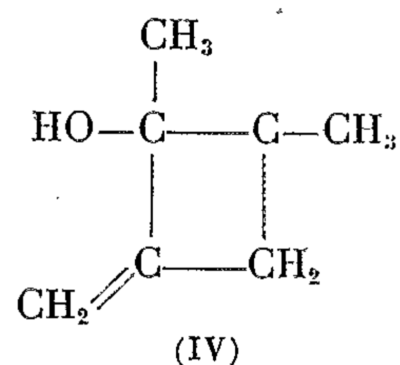
Spectre infrarouge : ν(C=O) 1686 cm^{-1}; cyclopropane 3 077, 1026 et 862 cm^{-1}.

c. La troisième fraction (30 %), est identique à l'alcool de départ : l'hexadiène-1.2 ol-5. Les constantes physiques sont les mêmes, et les spectres infrarouges sont superposables.



2° *Cas du p-toluènesulfonate du méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5* (II). — La chromatographie en phase gazeuse du produit d'hydrolyse brut met en évidence la présence de quatre constituants, qui ont été isolés par chromatographie en phase gazeuse préparative. Les structures de ces produits ont pu être déterminées par spectrographie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire.

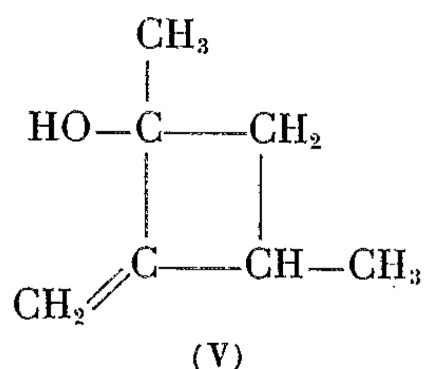
a. Le constituant de la fraction 1 (concentration 17 %) a été identifié comme étant le diméthyl-1.4 méthylène-2 cyclobutanol-1 (IV), $É_{15}$ 42°; n_D^{25} 1,4522



(IV)

Spectre infrarouge : ν_s(OH) 3 425 cm^{-1}; ν(=CH$_2$) 3 067 cm^{-1}; ν(>C=C<) 1671 cm^{-1} (pour le méthylène cyclobutane cette bande est observée à 1678 cm^{-1}); τ(=CH$_2$) 887 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : on note la présence de deux triplets centrés à 4,69 et 4,96.10^{-6}, et dont l'intégration correspond à deux protons : nous pouvons les attribuer aux deux protons éthyléniques qui, d'une part, ne sont pas équivalents et, d'autre part, sont couplés avec les deux protons du méthylène intracyclique.

b. Les constituants des fractions 2 et 3 (concentrations respectives de l'ordre de 17 et 50 %) sont le *cis* et le *trans*-diméthyl-1.3 méthylène-2 cyclobutanol-1 (V).



(V)

Chaque isomère géométrique a été isolé, mais il ne nous a pas été possible d'attribuer les conformations correspondantes.

Fraction 2 : $É_{15}$ 49° ; n_D^{25} 1,4471 ; spectre infrarouge : ν_s(OH) 3 356 cm^{-1} ; ν(=CH_2) 3 067 cm^{-1} ; ν_s(>C=C<) 1681 cm^{-1} ; τ(=CH_2) 885 cm^{-1} ; spectre de R. M. N. : il présente deux doublets centrés à 4,63 et 4,93.10^{-6}, attribuables à deux protons éthyléniques distincts et couplés avec l'unique proton porté par le carbone n° 3.

Fraction 3 (fraction principale) : $É_{15}$ 53° ; n_D^{25} 1,4477 ; d_4^{25} 0,884 ; R. M. exp. 33,397 ; calc. 33,384 ; exaltation : 0,513 ; spectre infrarouge : on observe un dédoublement de la bande ν(>C=C<) 1715 et 1681 cm^{-1} ; spectre de R. M. N. : comme dans la fraction précédente, on observe deux doublets centrés à 4,66 et 4,93.10^{-6}, ce qui confirme l'hypothèse d'une isomérie géométrique *cis-trans*.

c. La dernière fraction (concentration 16 %), est identique à l'alcool de départ : le méthyl-3 hexadiène-1.2 ol-5.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) M. Hanack et J. Häffner, *Tetrahedron Letters*, n° 32, 1964, p. 2191.

(2) E. B. Bates, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1854.

(3) R. Stuart Tipson, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 235-241.

(4) G. W. Cannon, A. A. Santilli et L. Schenian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1660.

(5) M. Julia, S. Julia et J. Amaudric du Chaffaut, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1735.

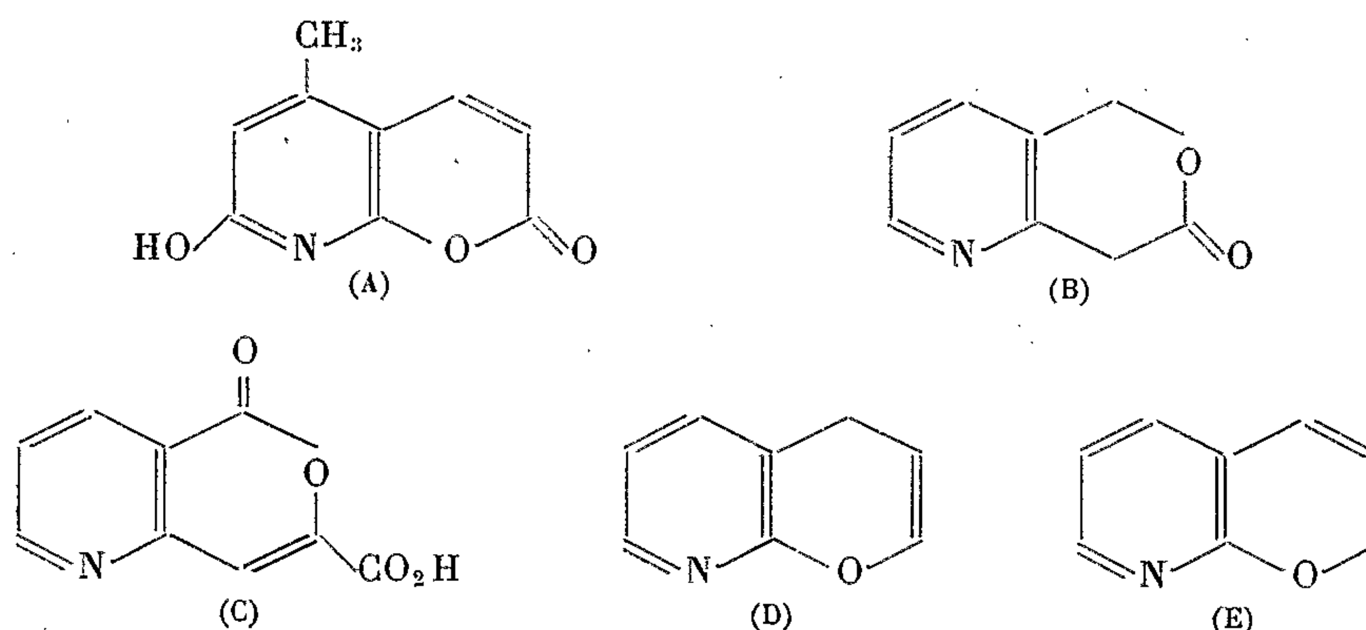
(*Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de la pyridine présentant une fonction réactive sur la chaîne latérale.* Note de MM. **Henri Sliwa**, et **Pierre Maitte**, transmise par M. Georges Champetier.

En vue de l'obtention de pyranno-[2.3, *b*]-pyridines, de nouveaux dérivés substitués de la pyridine ont été synthétisés.

Parmi les composés hétérocycliques à cycles condensés comportant un noyau pyridine accolé à un cycle oxygéné, la littérature ne fait pas mention de pyrannopyridines, quelle que soit la disposition des deux cycles sauf si l'azote est tête de pont. Par contre, des furannopyridines sont connues comme les furanno-[3.2, *c*]-pyridines ([1]) et les furanno-[2.3, *b*]-pyridines ([2]). De même sont connus des composés correspondant à l'accolement d'un cycle oxygéné au noyau quinoléine ([4]) ou d'un noyau pyridine au noyau benzofurannique ([1]). Mais il est à noter qu'il s'agit là de dérivés de deux cycles fondamentaux dont les essais d'obtention semblent avoir échoué ([3]).

En ce qui concerne les composés comportant un cycle oxygéné hexagonal, seuls sont connus quelques dérivés de la quinoléine [([6]), ([7])] et des δ-lactones dont le cycle est accolé à un motif pyridine généralement substitué A ([2]), B ([8]), C ([9]).



Nous nous sommes attachés à la synthèse des cycles fondamentaux pyrannopyridines et plus particulièrement des pyranno-[2.3, *b*]-pyridines susceptibles d'exister sous les deux formes Δ-(2.3), D, et Δ-(3.4), E, analogues azotés des chromènes ([10]).

Bien que nous n'ayons pas obtenu ces cycles fondamentaux, nous exposerons quelques résultats relatifs aux intermédiaires envisagés. Ceux-ci ont été notamment les hydroxy-2, alkyl-3 pyridines et les alcoxy-2 pyridines ω-fonctionnelles, dont quelques-unes sont nouvelles.

En ce qui concerne la cyclisation d'alcoxy-2 pyridines nous n'avons pu utiliser les dérivés ω-halogénés car il est connu que la réaction de Friedel et Crafts est inopérante dans la série de la pyridine. Toutefois nous avions envisagé la possibilité d'une attaque électrophile du sommet β par déshydratation sous l'action des acides polyphosphoriques de dérivés ω-hydroxylés comme l'α-pyridyloxy-3 propanol-1 ou l'α-pyridyloxy-3 propanoïque. Dans le premier cas on n'observe pas de réaction intramoléculaire mais une déshydratation intermoléculaire conduisant un composé monohydroxylé de duplication. Dans le second cas, la déshydratation étant conduite au sein du xylène, on observe une réaction de condensation de l'α-pyridyloxy-3 propanoïque sur le solvant, conduisant à une cétone.

Nous avons tenté également d'obtenir un produit de cyclisation par action de l'acide sulfurique sur l'éther-oxyde mixte du glycérol et de l'α-hydroxypyridine, mais les conditions utilisées n'ont point permis d'aboutir.

Devant l'échec des méthodes de cyclisation faisant intervenir l'attaque électrophile du sommet β par la fonction terminale de la chaîne de nos alcoxy-2 pyridines, nous avons alors envisagé les cyclisations de pyridines-2.3 disubstitués de deux types.

A. Des alcoxy-2 pyridines portant en β un substituant labile, susceptible d'engendrer un carbocation pouvant alors réagir sur une fonction de la chaîne latérale. A cet effet nous avons envisagé la synthèse du (amino-3' pyridyloxy-2')-4 butène-2 oïque dont le sel de diazonium aurait permis, par réaction sur la double liaison activée, l'obtention d'un composé cyclique. Toutefois nous nous sommes arrêtés au stade du (nitro-3' pyridyloxy-2')-3 propyne-1 par suite de difficultés rencontrées lors de la carbonatation de ce dérivé.

B. Des hydroxy-2 alkyl-3 pyridines dont le substituant en β présente une fonction terminale apte à réagir sur l'hydroxyle en α. C'est ainsi que nous avons réalisé la synthèse de l'(éthoxy-2' pyridyl-3')-3 oxo-3 propanoate d'éthyle qui, par réduction suivie de déshydratation serait susceptible de fournir la Δ-(3.4)-pyrano-[2-3, *b*]-pyridine.

Nous décrivons dans la partie expérimentale suivante les principaux dérivés nouveaux obtenus au cours de cette étude.

(*Pyridyloxy*-2')-3 *propanol*-1 : $C_8H_{11}O_2N$, par action du dérivé monosodé du propanediol-1.3 sur la bromo-2 pyridine (Rdt 50 %). $É_{0,05}$ 81°; n_D^{18} 1,5242; d_4^{21} 1,121. Analyse : calculé %, C 62,73; H 7,24; N 9,14; trouvé %, C 63,01; H 7,52; N 9,31.

La déshydratation de cet alcool sous l'action des acides polyphosphoriques ne conduit pas au produit de cyclisation, mais au produit résultant d'une déshydratation intermoléculaire et dont le spectre infrarouge montre l'existence d'une fonction alcool : $C_{16}H_{20}O_3N_2$. $É_{0,1}$ 145°; $n_D^{20,5}$ 1,562; d_4^{25} 1,1645. Analyse : calculé %, C 66,65; H 6,99; N 9,71; trouvé %, C 66,98; H 7,19; N 9,50.

(Pyridyloxy-2')-3 propanediol-1.2 : $C_8H_{11}O_3N$, par action du dérivé monosodé primaire du glycérol sur la bromo-2 pyridine : $É_{0,08}$ 140°; $n_D^{26,5}$ 1,5294; d_4^{25} 1,2035. Analyse : calculé %, C 56,79; H 6,55; N 8,27; trouvé %, C 56,54; H 6,71; N 8,70.

(Pyridyloxy-2')-3 propanoïque : $C_8H_9O_3N$, par oxydation permanganique du (pyridyloxy-2')-3 propanol-1, F 74°. Analyse : calculé %, C 57,48; H 5,43; N 8,38; trouvé %, C 57,25; H 5,27; N 8,58.

(Nitro-3' pyridyloxy-2')-3 propyne-1, par action du dérivé sodé (sur la fonction alcool) de l'alcool propargylique sur la bromo-2 nitro-3 pyridine (Rdt 80 %). Analyse : calculé %, C 53,94; H 3,39; N 15,72; trouvé %, C 53,95; H 3,31; N 15,57.

Chloro-2 nicotinate d'éthyle obtenu par action de PCl_5 sur l'acide hydroxy-2 nicotinique suivie d'addition d'éthanol (Rdt 60 %). $É_{0,1}$ 78°; $n_D^{26,5}$ 1,5204; d_4^{25} 1,2445. Analyse : calculé %, C 51,77; H 4,34; N 7,55; trouvé %, C 52,15; H 4,61; N 7,08.

(Éthoxy-2' pyridyl-3')-3, oxo-3 propanoate d'éthyle, par réaction de Claisen entre le dérivé précédent et l'acétate d'éthyle (Rdt 40 %). $É_1$ 122°; $n_D^{26,5}$ 1,5170. Analyse : calculé %, C 60,75; H 6,33; N 5,91; trouvé %, C 61,30; H 6,57; N 6,36.

(1) M. DESCAMPS et F. BINON, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71, 1962, p. 579.
(2) R. ROBINSON et J. S. WATT, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1536.
(3) W. HERZ et S. TOCKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3554.
(4) R. F. C. BROWN, *Austral. J. Chem.*, 7, 1954, p. 348.
(5) H. ZIMMER, *Z. Naturforsch.*, 18 *b*, 1963, p. 165; *C. A.*, 57, 1963, p. 5142 *b*.
(6) J. JACQUES, *Ann. Chim.*, (XI), 20, 1945, p. 355.
(7) R. F. C. BROWN, *Austral. J. Chem.*, 9, 1956, p. 277.
(8) F. BOHLMANN et D. RAHTZ, *Abhandl. Braunschweig. Wissges.*, 9, 1957, p. 170; *C. A.*, 52, 1958, p. 11056 *i*.
(9) OCHIA, MIYAKI et SATO, *Ber. der dent. Clem. gesel.*, 70, 1937, p. 2018.
(10) P. MAITTE, *Ann. Chim.*, (XII), 9, 1954, p. 460.

(Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le benzofuranne. Sur quelques propriétés de l'éthyl-2 (oxo-4' butano)-3.4 benzofuranne* (1). Note (*) de MM. **Gabriel Menichi, Émile Bisagni** et **René Royer**, présentée par M. Henri Moureu.

On édifie des hétérocycles azotés sur l'éthyl-2 (oxo-4' butano)-3.4 benzofuranne par application des réactions de Pfitzinger-Borsche, de Fischer et de Tiedtke. Cette cyclanone benzofurannique donne un dérivé isonitrosé qui est condensé sur l'*o*-phénylène diamine en quinoxaline. Le brome ne l'attaque pas en α du carbonyle. Son oxime peut être transposée selon Beckmann en un lactame qui est hydrolysé en acide éthyl-2 amino-4 benzofuryl butyrique. Son acétylation s'effectue en position 6.

En mettant au point divers modes de synthèse de benzofurannes pontés en 3.4 [(2), (3)], nous envisagions d'utiliser ces dérivés pour édifier de nouvelles structures dont certaines devaient constituer des analogues ou des modèles de substances naturelles d'intérêt biologique. Le présent travail est une première contribution à la réalisation de ce projet.

Parmi les divers benzofurannes pontés en 3.4 par des chaînes tri ou tétracarbonées dont nous disposions, l'éthyl-2 (oxo-4' butano)-3.4 benzofuranne (I) est l'un de ceux qui offrait le plus de possibilités de transformations, grâce à sa séquence α-cétométhylénique. C'est pourquoi nous avons jugé utile de définir s'il peut réagir comme n'importe quelle cyclanone formée par accolement d'une chaîne cétonique sur un système aromatique.

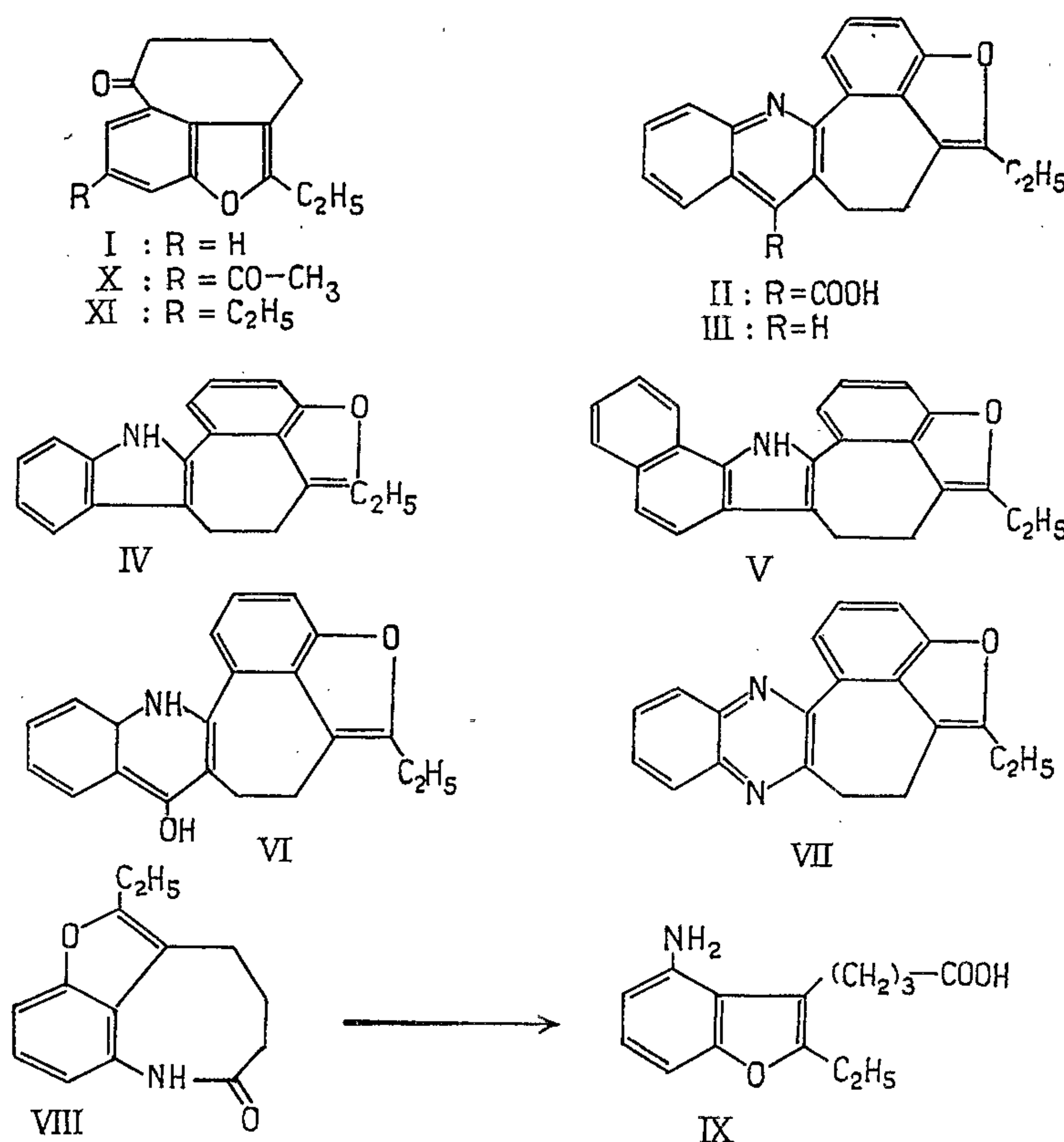
L'une des plus intéressantes propriétés de ces cyclanones est la possibilité qu'elles offrent de fournir des hétérocycles azotés par des réactions de cyclisation intermoléculaire qui impliquent, en un ou deux stades, leur groupe carbonylé et le méthylène en α. Parmi ces réactions, la condensation dite de Pfitzinger (4), étendue par Borsche (5) aux cyclanones, est l'une des plus exploitées. Nous avons constaté qu'elle est applicable à la cyclanone (I) qui donne bien, avec l'isatate de potassium, l'acide éthyl-5 [(butène-3' ylène)-3.4 benzofuranno] [4'.3'-*b*]-quinoléïne carboxylique-8 (II; F avec déc., par projection, à 203-205°). Celui-ci peut être décarboxylé par la chaleur en la quinoléïne correspondante (III; F 118°; picrate : F 213°).

Une autre réaction classique — celle de Fischer (6) qui consiste à cycliser en dérivé indolique l'arylhydrazone d'une cétone α-méthylénique — peut aussi être réalisée avec (I). C'est ainsi qu'en traitant par l'acide acétique saturé d'acide chlorhydrique les phényl-et α-naphtyl-hydrazones — instables à l'air — de (I), nous avons formé les éthyl-5 [(butène-3' ylène)-3.4 benzofuranno] [4'.3'-*b*]-indole (IV; F 133°; picrate : F 131°, avec déc.) et éthyl-5 [(butène-3' ylène)-3.4 benzofuranno] [4'.3'-*b*]-benzo [*g*]-indole (V; F 161°; picrate : F 174-175°).

Un troisième type de condensation — celle de Tiedtke (7) — a pu être effectuée avec (I). En opposant cette cyclanone à l'acide anthranilique,

nous avons en effet obtenu l'éthyl-5 hydroxy-8 [(butène-3′ ylène)-3.4 benzofuranno] [4′.3′-*b*]-quinoléïne (VI; F 286-287°, par projection).

Selon un processus différent, nous avons pu construire un autre système hétérocyclique azoté, l'éthyl-5 [(butène-3′ ylène)-3.4 benzofuranno] [3′.4′-*b*]-quinoxaline (VII; F 126°; picrate : F 202° par projection) en condensant l'*o*-phénylène diamine sur le dérivé isonitrosé (F 181-182°, par projection) obtenu, avec un rendement de 56 %, en traitant (I) par le nitrite d'isoamyle, dans l'éther anhydre et en présence d'acide chlorhydrique gazeux.



La formation de (VII) prouve que le groupement nitrosé s'est placé en α du carbonyle sur (I). On pouvait donc espérer que l'hydrolyse de ce dérivé nitrosé fournirait un composé α dicarbonylé propre à de nouvelles condensations. Malheureusement, cette hydrolyse n'a pu être réalisée par l'acide sulfurique dans les conditions usuelles. Il n'a pas été possible non plus d'oxyder (I) en α du carbonyle par l'anhydride sélénieux qui semble attaquer plus profondément la molécule, ni d'obtenir en quantité suffisante une azométhine de (I) dont l'hydrolyse en milieu acide aurait aussi conduit au dérivé dicarbonylé attendu.

La bromation de (I) par le brome dans l'éther — et dans certaines conditions par la N-bromosuccinimide — donne un dérivé monobromé (F 103-104°) vésicant et lacrymogène. Ce dérivé ne réagit ni sur l'*o*-phény-

lène diamine, ni sur la thiourée mais il fournit avec la morpholine, un composé de condensation (F 109-110°) peu stable à l'air. Ces propriétés semblent indiquer que le brome n'a pas attaqué la chaîne cétonique de (I) en α du carbonyle, comme on pouvait s'y attendre. Quoique la structure de ce dérivé bromé ne soit pas encore élucidée, il semble bien que l'halogène y soit fixé sur l'un des carbones au voisinage de l'hétérocycle.

L'oxime (F 144-145°) de la cétone (I) peut subir la transposition de Beckmann sous l'action du pentachlorure de phosphore dans l'éther ou de l'acide polyphosphorique pour donner, avec un rendement de 71 % dans ce dernier cas, le lactame (VIII) (F 183°). Celui-ci, qui est stable en présence de potasse alcoolique, est hydrolysé par l'acide chlorhydrique dans le méthanol. Compte tenu de la saponification de l'alcanoate de méthyle formé intermédiairement, on obtient ainsi 28 % d'acide ω-(éthyl-2 amino-4 benzofuryl-3) butyrique (IX; F 125°). La présence de la fonction amine aromatique sur ce composé est décelée par la méthode classique [8] de diazotation suivie de copulation sur le β-naphtol.

Nous avons récemment montré [9] que les Bz-acyl-diméthyl-2.3 benzofurannes peuvent subir une seconde acylation sur l'homocycle. La cétone (I) possède aussi cette propriété. Quand on la traite par le chlorure d'acétyle, dans le sulfure de carbone, en présence d'une quantité de chlorure d'aluminium proportionnelle à 2,3 moles, on forme 85 % du dérivé diacylé (X) (F 147°,5). La structure de cette dicétone est prouvée par le fait qu'elle est réduite, selon la technique de Huang Minlon, en le même diéthyl-2.6 butano-3.4 benzofuranne (XI) dont nous avions réalisé une synthèse univoque par ailleurs [2].

Il ressort du présent travail que les benzofurannes pontés en 3.4 par une chaîne aliphatique carbonylée peuvent être utilisés directement pour la synthèse de systèmes hétérocycliques complexes qui méritent une étude biologique, notamment quant à leurs éventuelles propriétés cancérogènes. Cependant, ces cyclanones benzofuranniques ne présentent pas toutes les propriétés caractéristiques des benzocyclanones. Cette singularité pose une limite à leur emploi et justifie l'étude plus approfondie que nous envisageons de leur consacrer.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) Article XIX de la série. Pour XVIII, *cf.* Y. Kawase, R. Royer, M. Hubert-Habart, A. Cheutin, L. René et J.-P. Buisson, *Bull. Soc. chim.* (sous presse).
(2) R. Royer, E. Bisagni, A. Cheutin et J.-P. Marquet, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 309.
(3) R. Royer, E. Bisagni et G. Menichi, *Bull. Soc. chim* (sous presse).
(4) W. Pfitzinger, *J. für Prakt. Chem.*, 38, 1888, p. 583 et 56, 1897, p. 293.
(5) W. Borsche, *Ann.*, 377, 1910, p. 70.
(6) E. Fischer, *Ann.*, 236, 1886, p. 126.
(7) H. Tiedtke, *Ber.*, 42, 1909, p. 621.
(8) S. Veibel, *Identification des substances organiques*, Masson et Cie, Paris, 1957.
(9) Y. Kawase, M. Hubert-Habart, J.-P. Buisson et R. Royer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5007.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Remarque sur les structures homométriques géométriquement identiques.* Note (*) de M. **Jules Garrido**, présentée par M. Jean Wyart.

Deux structures cristallines géométriquement identiques peuvent, dans certains cas, être homométriques quand les mêmes atomes (non tous identiques) sont distribués différemment dans les deux mailles. On signale l'existence de trois doublets homométriques pour les structures à quatre atomes par maille.

M. Bullough ([1]) a fait remarquer que la condition sur l'isovectorialité des structures homométriques que j'avais énoncée dans mon Mémoire sur l'unicité dans la détermination des structures cristallines ([2]) n'est pas absolue. Il dit : « It is not necessary that two sets be isovectorial in Garrido's sense for them to be homometric ». Si l'on admet que deux structures différentes mais géométriquement identiques ne sont pas isovectorielles, sa remarque est valable; c'est une question de définition et l'on peut proposer de restreindre la signification du terme isovectoriel aux structures *différentes* ayant les mêmes vecteurs interatomiques. Les structures *différentes* mais géométriquement *identiques* pourraient alors être appelées *équivectorielles*.

Le problème consiste à déterminer les conditions pour l'existence de multiplets homométriques dans le cas des structures équivectorielles, et ce cas, qui n'a pas été considéré dans notre Mémoire [J. Garrido et R. Muñoz ([3])] mérite d'être étudié.

L'étude des multiplets homométriques dans des structures géométriquement identiques peut être faite par permutation des différents atomes dans les points occupés dans une structure déterminée. Le nombre de permutations possibles dépend de la configuration géométrique de la structure, du nombre des atomes et du nombre de ceux-ci qui sont différents.

Il est, évidemment, zéro, quand tous les atomes sont de même nature.

Le caractère fondamental de la configuration géométrique qu'il nous faut considérer ici, c'est ce que nous appellerons son *type vectoriel* qui exprime les caractéristiques du tableau de différences vectorielles (tableau des vecteurs interatomiques). Une étude systématique des divers types vectoriels peut être faite; nous donnerons ici les résultats obtenus pour les structures à trois et quatre atomes par maille.

Pour trois atomes, on trouve les trois types vectoriels suivants :

$$(1)\qquad \begin{vmatrix} 0 & v_1 & v_2 \\ -v_1 & 0 & v_2-v_1 \\ -v_2 & v_1-v_2 & 0 \end{vmatrix}$$

$$(2)\qquad \begin{vmatrix} 0 & \rho_1 & -\rho_1 \\ -\rho_1 & 0 & -2\rho_1 \\ \rho_1 & 2\rho_1 & 0 \end{vmatrix}$$

$$(3)\qquad \begin{vmatrix} 0 & \rho_1 & -\rho_1 \\ -\rho_1 & 0 & \rho_1 \\ \rho_1 & -\rho_1 & 0 \end{vmatrix}$$

qui correspondent à trois structures différentes; la première a trois atomes disposés aux sommets d'un triangle; la deuxième, formée par trois atomes en ligne droite, deux placés aux extrémités à égale distance de celui du milieu; la troisième a une file d'atomes équidistants avec la période de translation égale à trois fois la distance entre les atomes.

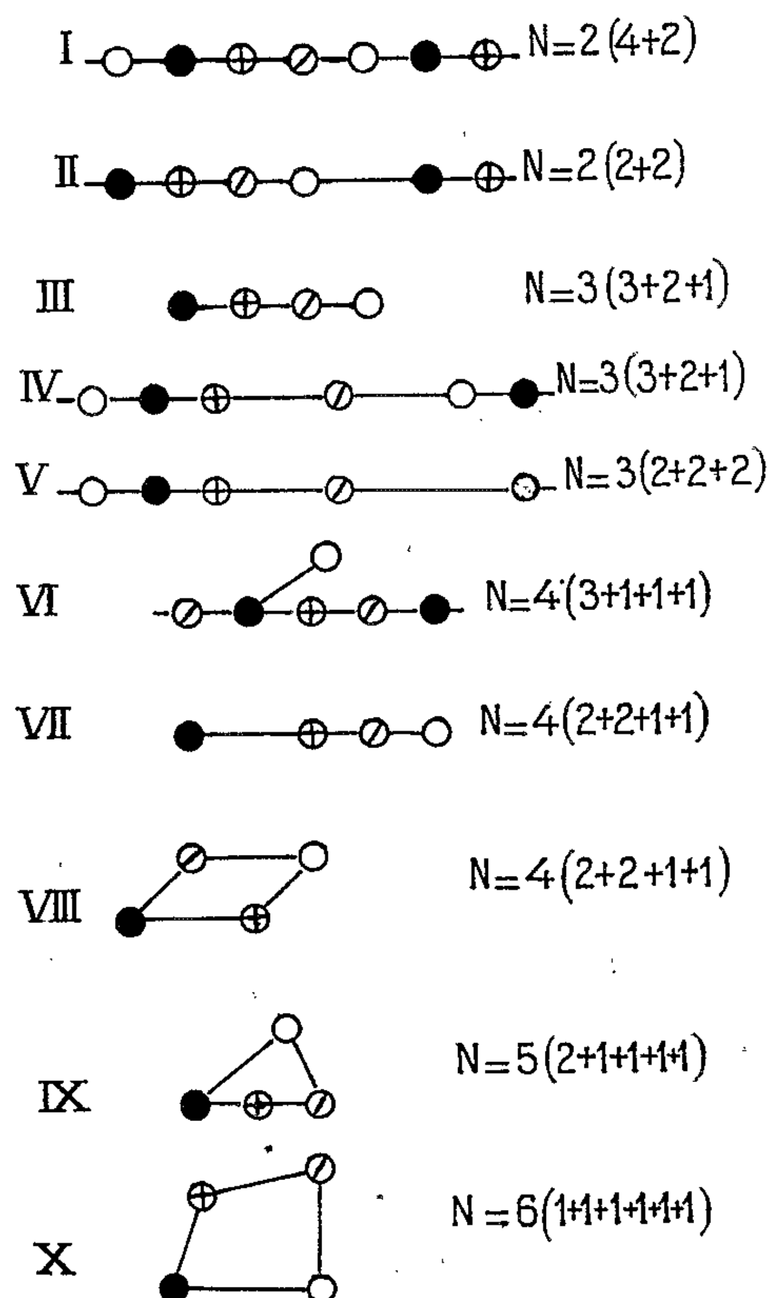


Fig. 1.

Le premier tableau contient six vecteurs interatomiques différents, trois opposés aux trois autres ($N = 3$). Le deuxième, quatre vecteurs différents ($N = 2$), deux avec la multiplicité 2, et deux avec la multiplicité 1. Le troisième, n'a que deux vecteurs ($N = 1$) chacun avec la multiplicité 3. Nous exprimons ses caractéristiques sous la forme :

pour le (1) : $N = 3$, $(1 + 1 + 1)$;
» (2) : $N = 2$, $(2 + 1)$;
» (3) : $N = 1$, (3).

Pour quatre atomes, nous avons trouvé 10 types vectoriels (*fig.* 1). On peut démontrer facilement qu'il n'existe pas de structures homométriques équivectorielles avec trois atomes. Par contre, nous avons trouvé trois doublets homométriques avec quatre atomes :

1° Quatre atomes équidistants en ligne droite (type III), une structure possède les atomes dans l'ordre *a-b-c-d* et l'autre : *c-d-a-b*. Pour que les

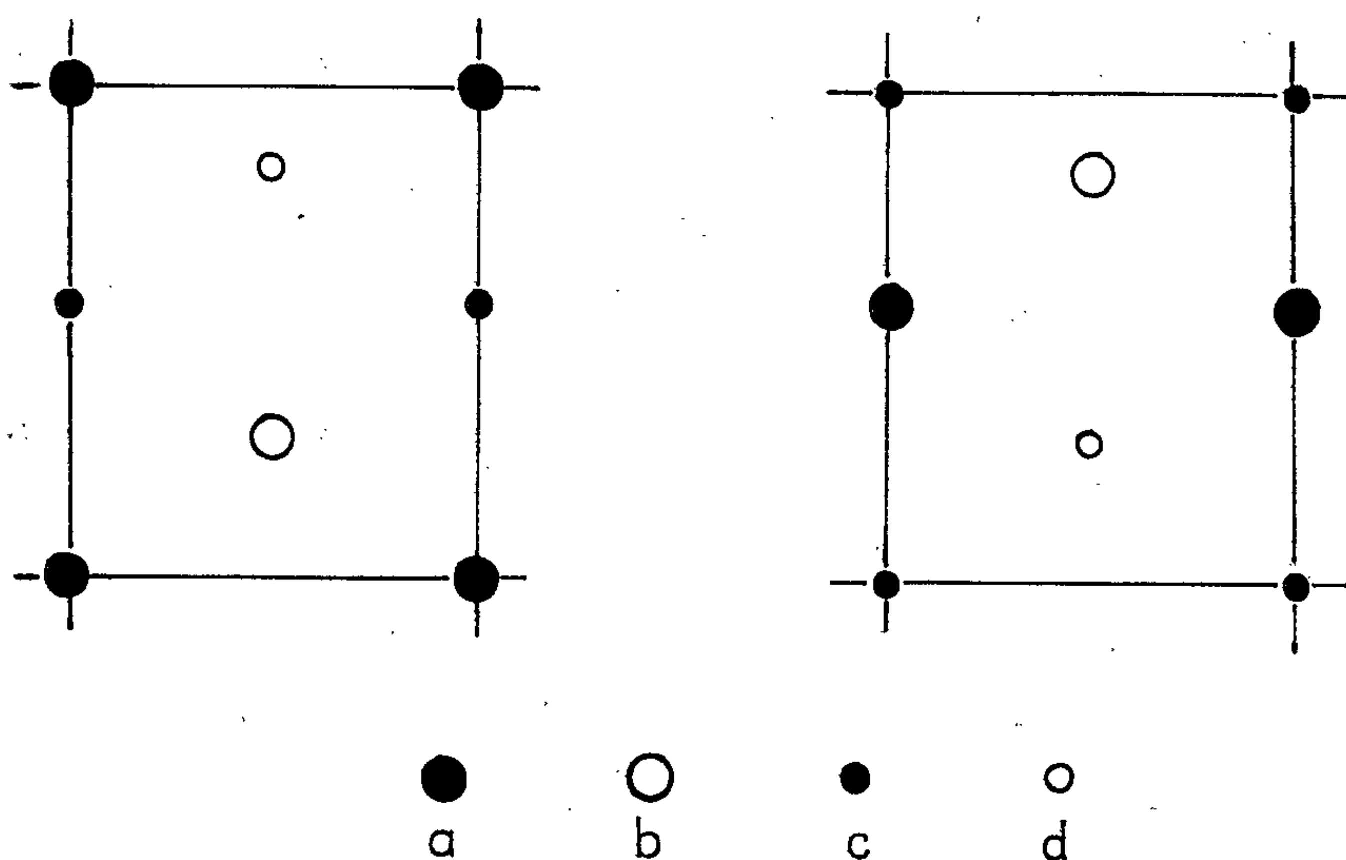


Fig. 2.

deux structures soient homométriques il faut que les facteurs atomiques soient liés par la relation $f_a/f_c = f_b/f_d$. Sur la figure 2, nous représentons un cas particulier de ces structures, les atomes ont les coordonnées 0,0; 1/2, y; 0,2y; 1/2, 3y.

2° Quatre atomes sur une rangée du réseau à des distances l, 2l, 4l, de l'atome à l'origine, l étant 1/7 de la période de la rangée (type V).

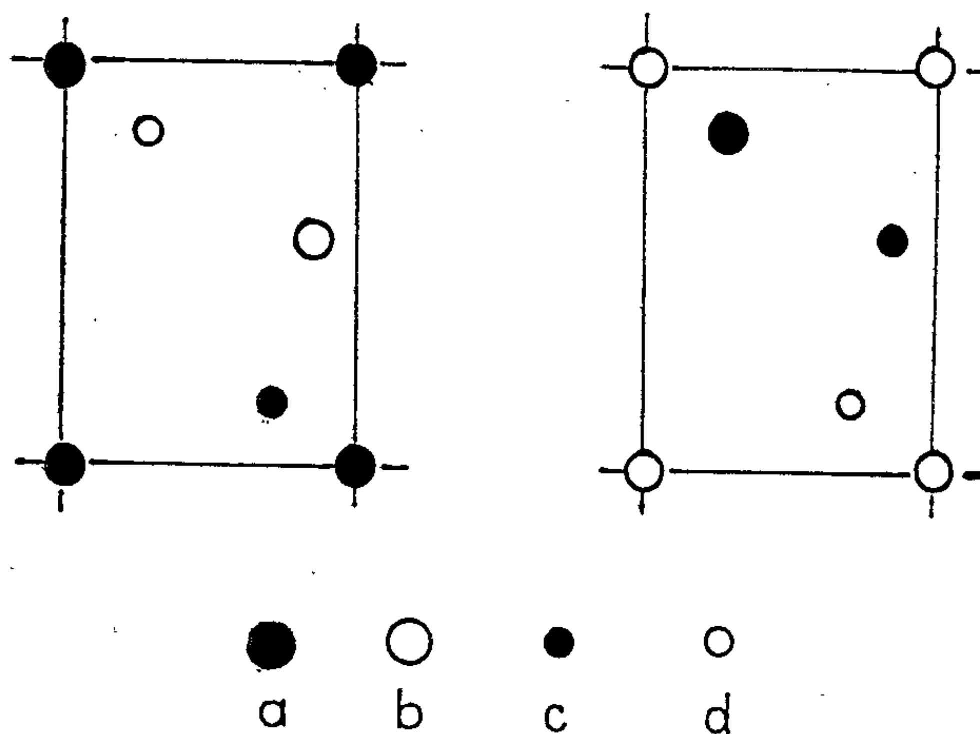


Fig. 3.

Sur la figure 3 a été représenté un cas particulier avec des atomes placés le long de la rangée [1,5]. Les coordonnées des atomes sont 0,0; 6/7, 4/7; 5/7, 1/7; 2/7, 6/7. Les facteurs atomiques doivent être dans ce cas proportionnels à 3,5; 4,3; 3; 5.

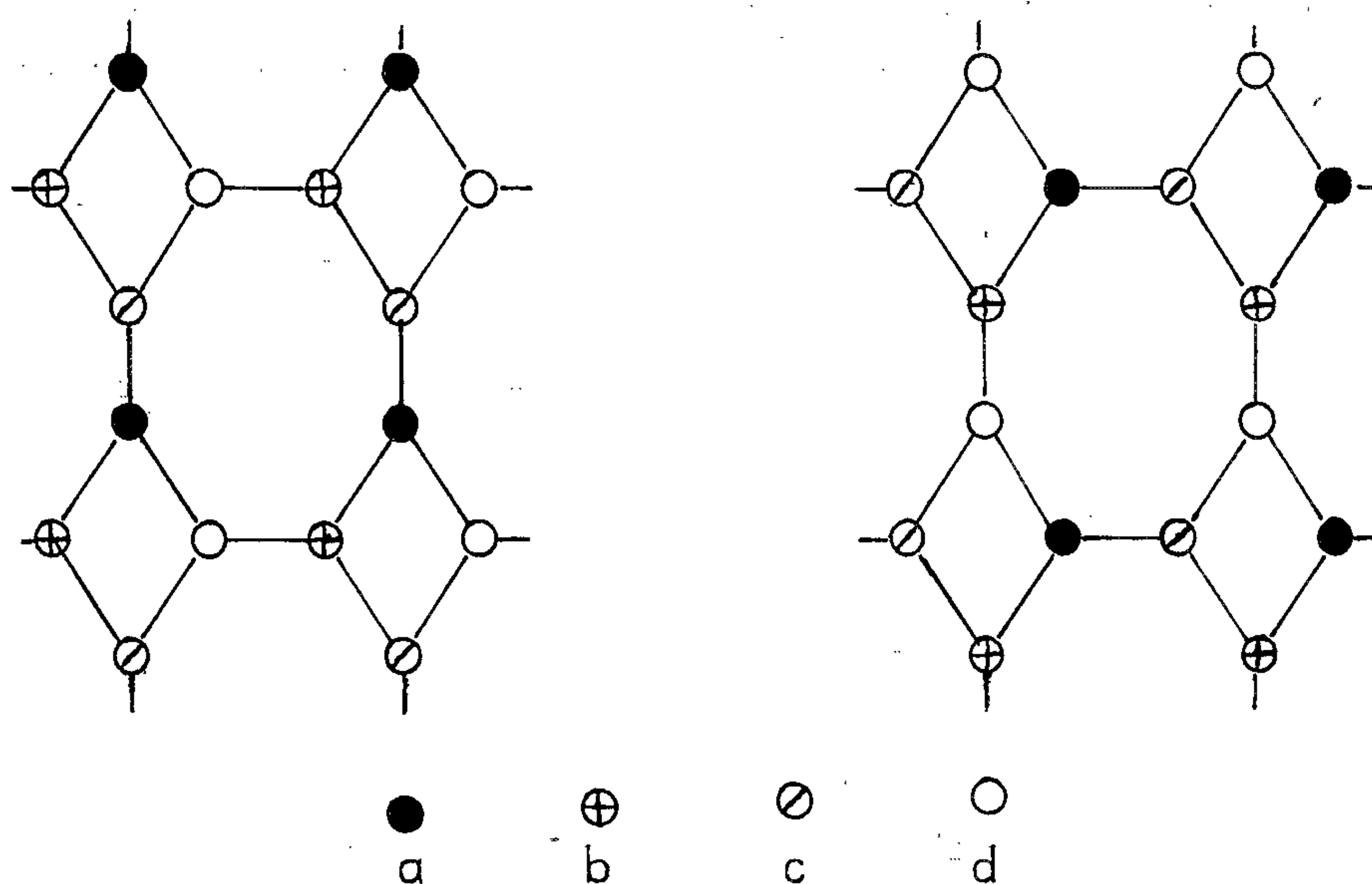


Fig. 4.

3° Quatre atomes aux sommets d'un losange (type VIII) et leurs facteurs atomiques doivent être tels que $f_a f_b = f_c f_d$. Ce doublet homométrique avait été signalé par R. Hoseman et S. N. Baghi ([4]) sous le nom de « structures homomorphes ». Sur la figure 4 nous représentons deux structures homométriques qui possèdent les atomes aux coordonnées, $x0$; $\bar{x}0$; $0y$; $0\bar{y}$ avec $x \neq y$.

(*) Séance du 15 juin 1964.

([1]) R. H. BULLOUGH, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 267.
([2]) J. GARRIDO, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 74, 1951, p. 397.
([3]) J. GARRIDO et R. MUÑOZ, *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 83, 1960, p. 26.
([4]) R. HOSEMAN et S. N. BAGHI, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 237.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Reconnaissance du phloème et d'un cambium particulier dans les axes des formes lépidodendroïdes arborescentes du Paléozoïque.* Note (*) de M. **Yves Lemoigne**, transmise par M. Paul Corsin.

L'existence d'un cambium chez les formes lépidodendroïdes arborescentes du Paléozoïque a été, jusqu'à ce jour, très discutée. Différentes observations nous permettent d'affirmer que l'existence d'un cambium était effective; elles nous permettent aussi de préciser que ce cambium sensible aux variations du milieu extérieur fonctionnait de façon discontinue. Le parenchyme résultant de l'activité du « cambium » ne semble s'être différencié qu'en xylème.

Bien que l'anatomie des axes (troncs, branches et stigmarias) des lycopodiales arborescentes du Paléozoïque ait été très étudiée notre connaissance à leur sujet demeure très incomplète.

Le cylindre de bois de beaucoup de spécimens a été décrit en détails et une importante information a été rassemblée sur la structure et sur le mode « probable » de développement. De la nature des tissus situés entre le bois et le périderme, ceux qui occupent les positions où cambium et phloème sont habituellement placés chez les plantes arborescentes actuelles, beaucoup demande à être connu et étudié. Les tissus de cette région des axes sont très rarement préservés et dans les quelques cas où ils ont été trouvés en bon état de conservation leur interprétation a été sujette à controverses. Controverses portant sur :

— la reconnaissance du phloème;

— l'existence ou non d'un cambium.

Des observations particulièrement favorables sur des coupes de stigmarias et de troncs nous permettent d'énoncer les conclusions suivantes :

1° les axes des formes lépidodendroïdes arborescentes du Paléozoïque possédaient un phloème caractérisé histologiquement par deux catégories d'éléments (*ph*, *fig.* 1 et 2) :

— de gros éléments courts (*éli*, *fig.* 2);

— de petits éléments cellulaires (*cc*, *fig.* 2) intercalés entre les précédents et évoquant les cellules compagnes dans le phloème de certaines plantes actuelles.

Ce phloème formait un cylindre autour de la stèle ligneuse. Il était traversé par de nombreux faisceaux vasculaires ligneux foliaire en sorte que sa trace apparaît, dans les coupes transversales, sous la forme de bandes arquées séparées les unes des autres par des émissions foliaires. Il apparaît toujours à l'état carbonisé, ce qui n'autorise pas la recherche d'éventuelles ponctuations ou cribles. Le tissu que nous reconnaissons être le phloème a été considéré jusqu'ici par presque tous les auteurs comme un tissu sécréteur.

2° Les axes des formes lépidodendroïdes arborescentes du Paléozoïque possédaient un *xylème centrifuge* distinct d'un *xylème centripète* exarche et dont le développement était particulier. Alors que le *xylème centripète* exarche se différenciait aux dépens d'un tissu procambial et cela à partir d'un grand nombre de pôles (ou pointements) de protoxylème périphériques, le *xylème centrifuge* se développait aux dépens d'un parenchyme provenant d'une *zone génératrice* intercalée entre le xylème centripète et le phloème. Cette zone génératrice avait l'originalité de former un parenchyme lequel ne se différenciait qu'en xylème (xylème à développement centrifuge).

L'importance de la zone génératrice variait sélon l'intensité de son activité. A la figure 1 elle est particulièrement bien visible, car il s'agit d'une coupe dans un *stigmaria* lors d'une période d'activité intense en sorte que la différenciation des trachéides (qu'on remarque irrégulière : « flammes de lignification ») est momentanément décalée; il y a un retard de l'induction du tissu ligneux par rapport à la formation du parenchyme. Des divisions nombreuses avaient lieu dans la *zone parenchymateuse* à la manière de ce que l'on peut observer dans un tissu procambial. Il se

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Fig. 1. — Région externe de la stèle vasculaire d'un *Stigmaria* montrant une zone génératrice fonctionnelle à la périphérie du bois centrifuge (lame n° M 96, Coll. Lignier, Fac. Sc. Caen) (G × 25).

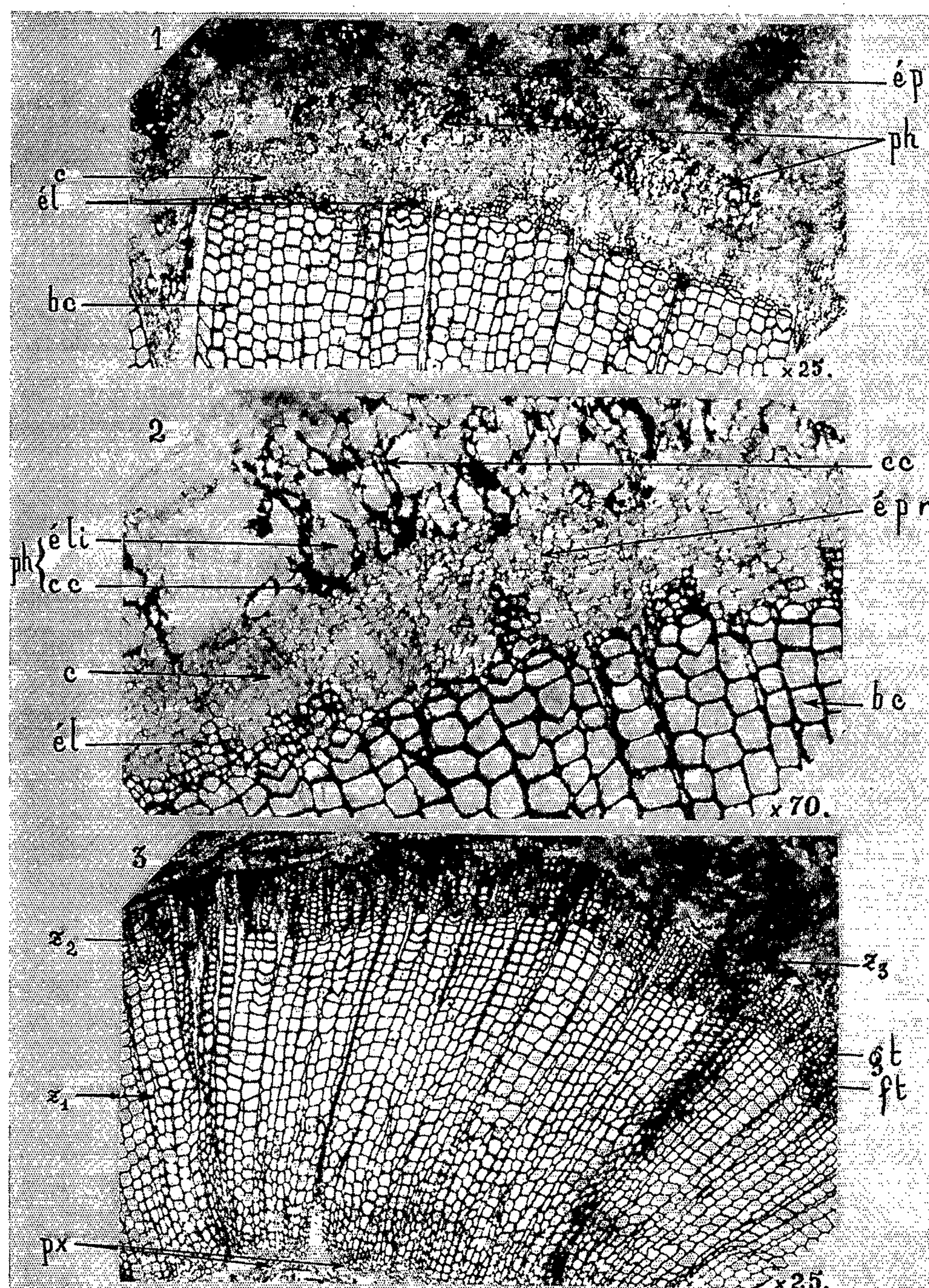
c, cambium fossilisé, lors d'une période de *reprise* d'activité et se présentant sous la forme d'une zone parenchymateuse; *él*, « flammes de lignification » : éléments en voie de lignification; la différenciation des trachéides apparaît ici irrégulière sur le pourtour du « bois centrifuge »; *bc*, bois centrifuge considéré habituellement, et par analogie avec les Angiospermes arborescentes, comme le deutéroxylème; *ép*, éléments parenchymateux mal conservés et paraissant se recloisonner; *ph*, phloème.

Fig. 2. — Étude du cambium à un fort grossissement (G × 70) (lame n° R 355, Coll. Mus. Nat. Hist., Manchester).

ph, phloème (probablement d'origine primaire) composé de : *éli*, gros éléments libériens; *cc*, de petits éléments figurant comme des cellules compagnes; *c*, cambium; *él*, éléments dérivant du cambium et en voie de lignification; remarquer qu'à l'endroit précisément indiqué le nombre d'éléments parenchymateux du cambium compris entre les trachéides en voie de lignification et le phloème est réduit; *épr*, éléments de la zone génératrice paraissant se recloisonner; en réalité, il s'agit des cellules sous-jacentes visibles du fait de l'épaisseur de la préparation; *bc*, bois centrifuge d'origine cambiale.

Fig. 3. — Bois centrifuge plurizoné montrant un fonctionnement discontinu du cambium.

Z_1, Z_2, Z_3, zones successives de bois centrifuge, en rapport avec un fonctionnement discontinu du cambium; ce dernier semble avoir manifesté une activité très grande chez la jeune plante, puis une activité moins importante par la suite et cela sans doute, comme c'est le cas chez les Angiospermes arborescentes actuelles, en rapport avec une variation des conditions extérieures (saison probablement); *px*, protoxylème constitué d'éléments fins; *gt*, gros éléments de la zone 2; *ft*, éléments fins de la zone 2, correspondant à la reprise d'activité du cambium.



pouvait qu'en période de repos la *zone génératrice ligneuse* ait été réduite à quelques assises et peut être même à une seule.

L'activité de la zone génératrice était discontinue.

Ainsi qu'il apparaît clairement à la figure 3, et comme nous l'avons observé dans plusieurs autres échantillons, la première période d'activité

était de beaucoup la plus importante (zone 1), puis les périodes d'activité successives suivantes se traduisaient par des zones ligneuses moins importantes et cela en rapport probablement avec une croissance en hauteur très rapide lors de la première période de végétation, puis ensuite beaucoup moins importante. L'alternance des périodes d'activité et de repos devait être sous le déterminisme des variations des conditions du milieu extérieur.

L'étude des coupes transversales et des coupes longitudinales fait apparaître que l'importance du bois centrifuge décroissait de la base vers l'extrémité des axes; celui-ci était manifestement lié à l'accroissement diamétral des axes.

Nous n'avons observé aucune trace de phloème *secondairement formé* et équivalent au xylème centrifuge. Toutefois, dans deux préparations nous avons remarqué à la périphérie du phloème (voir *ép.*, *fig.* 1) un parenchyme ayant un aspect qui rappelle la zone génératrice. S'agit-il d'un parenchyme qui devait évoluer en phloème centrifuge ou bien de recloisonnements affectant les assises les plus internes du cortex? Des recherches s'avèrent encore nécessaires avant de pouvoir nous prononcer à ce sujet.

De nos conclusions il ressort que les notions de *cambium* et de *tissus secondaires* doivent être révisées non seulement lorsqu'il s'agit de l'étude anatomique des plantes actuelles, mais aussi des plantes fossiles et en particulier chez les Ptéridophytes.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(Laboratoire de Morphologie et d'Anatomie comparée des Végétaux actuels et fossiles de la Faculté des Sciences de Lyon.)

SISMOLOGIE. — *La Mohographie et les renforcements d'ondes sismiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mechler** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

La courbure des couches sous la terre, jusqu'à la discontinuité de Mohorovicicz, peut être appréciée par la réception séismique de tirs à courte distance. On peut ensuite en déduire des sites où la réception de signaux venant de très loin est favorisée dans un rapport qui paraît pouvoir atteindre 5.

La Mohographie est un terme que nous proposons pour désigner le relief (pente et courbure), en général mal connu mais souvent important, des couches de la croûte terrestre à partir de la discontinuité de Mohorovicicz capables de réfracter les rayons séismiques. Une pente plus ou moins forte de ces couches paraît devoir être sans effet notable sur l'amplitude des signaux reçus en un point, par contre la courbure de ces couches nous paraît jouer un rôle essentiel :

Schématisons la croûte en une couche homogène de 30 km d'épaisseur susceptible de comporter une lentille portant l'épaisseur à 32 ou 34 km sous un point F. Avec un indice de réfraction 4/3 (vitesses de 8 000 et 6 000 m/s dans le manteau et dans la croûte) on voit qu'on a un dioptre avec un foyer en F_2 ou en F_1 donnant une concentration d'énergie pour des ondes venant du dessous qui pourra varier de 4 (F_2) à l'infini (F_1) suivant une séismologie de rayons ou de 4 à 5 ou 6 si l'on tient compte de taches de diffraction avec des longueurs d'onde de 3 000 à 5 000 m/s.

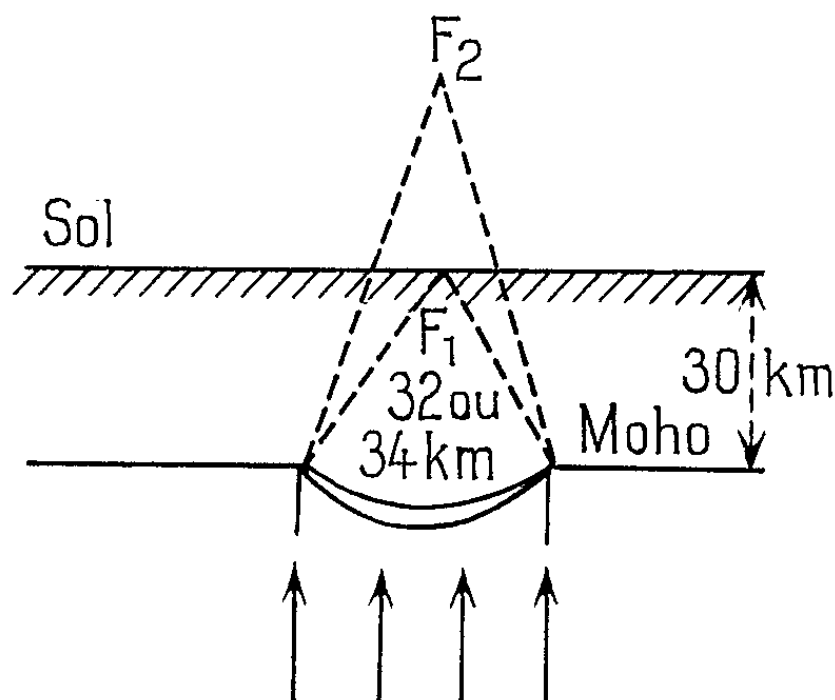


Fig. 1. — Un dioptre dans la couche Moho.

Les explosions nucléaires souterraines au loin (2 500, 5 500 et 8 500 km) et des tirs de carrière proches (300 km) permettent actuellement de faire en France des constatations sur les amplitudes séismiques qu'il n'était pas possible de faire auparavant :

1. Déduction de l'emplacement d'un site sensible a une réception séismique a partir d'un site peu favorisé. — Nous avons eu dans

les Vosges le cas suivant : une station A (Est de Bains-les-Bains) reçoit comparativement mal des événements séismiques venus du Hoggar (2 500 km au Sud) mais a très bien reçu (forte amplitude) un tir chimique au lac de L'Eychauda (350 km au Sud).

Interprétation. — Le rayon séismique qui gagne A en venant de 2 500 km perce la Moho en A′ à 15 km au Sud, et y trouve une courbure concave vers le bas (signal faible). Le rayon qui vient de 350 km perce la Moho en B′ à 30 km au Sud, et y trouve une courbure concave vers le haut (signal renforcé attribué à une focalisation).

Conclusion. — Déplaçons le séismographe de 15 km au Sud, de A en B (Nord de Luxeuil-les-Bains) nous obtenons un site qui aura un fort signal

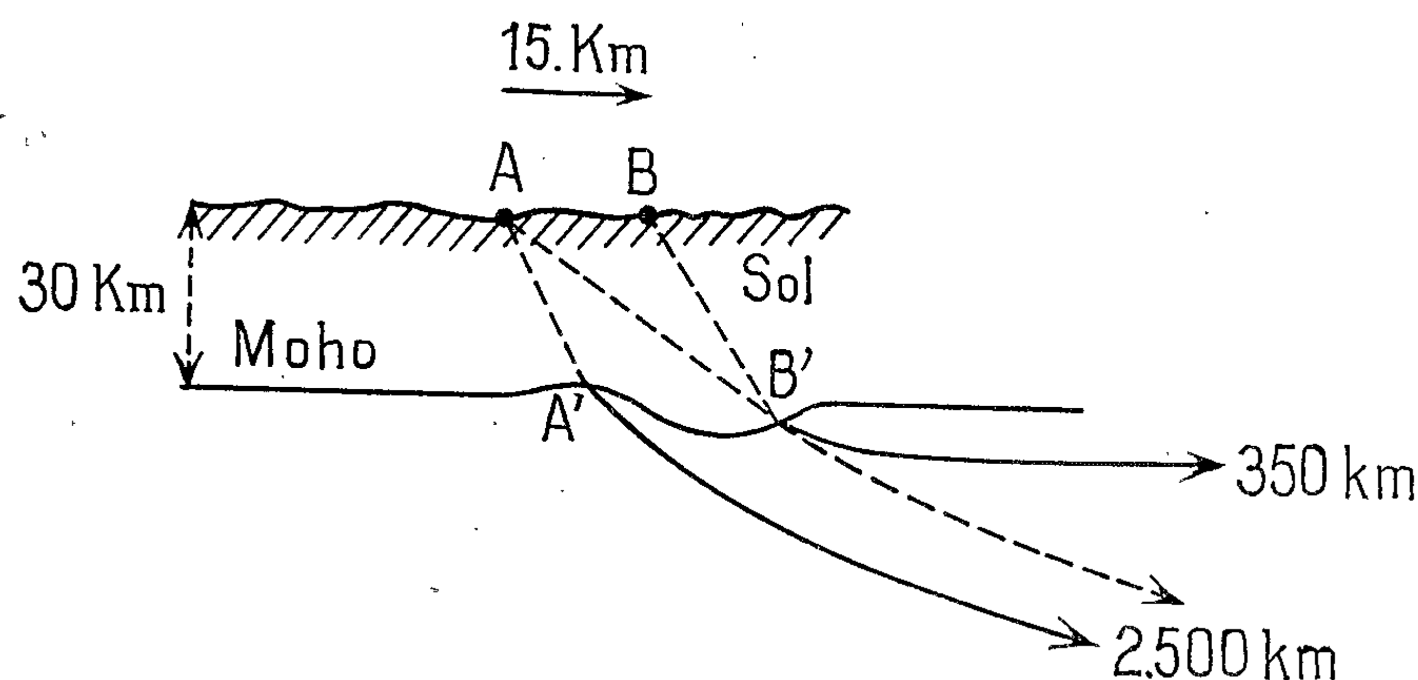


Fig. 2. — Le déplacement de la station de A en B permet la focalisation des signaux lointains.

pour un séisme venu du Hoggar, *ce que l'expérience confirme :* le renforcement du signal dans ce nouveau site pour le paquet d'ondes de la première arrivée P, s'est trouvé mesuré par un rapport 5 (cf. *fig.* 2 qui représente en coupe la disposition).

2. Largeur d'une tache de focalisation. — Les raisonnements type optique géométrique doivent être corrigés de la diffraction pour décrire les faits. Les longueurs d'onde de 3 000 m pour des événements lointains, de 500 m pour des tirs très proches de petite puissance, sont à comparer aux 30 000 m d'épaisseur de la croûte et règlent la focalisation différemment pour les petites et grosses explosions. En gros, il y a plus d'inégalités d'amplitude pour les tirs proches que pour les tirs lointains, mais l'ordre de grandeur des « ouvertures » des lentilles dans la terre, et de leurs « focales » reste le même, tandis que la diffraction laisse subsister plus d'inégalités dans la réception des tirs faibles proches que dans celle des tirs puissants lointains.

Ayant eu la chance de pouvoir disposer une douzaine de séismographes pour des tirs successifs issus du Hoggar, nous pouvons décrire une zone

de focalisation et donner une idée de son contour. Cette zone se trouve au Nord-Est de Bergerac (*fig.* 3). Au point le plus sensible, on reçoit les ondes P venant de 2 500 km au Sud 5 fois comme la moyenne des stations en France (*cf.* la carte, *fig.* 3) et 10 fois mieux que sur certains sites proches mais en dehors de la zone favorisée, ce qui est en faveur de l'hypothèse du renforcement par un effet de lentille. Ayant pris comme unité l'amplitude en ce point favorisé nous avons tracé des lignes d'égale amplitude au moins dans leur allure générale. Nous ignorons comment ces contours se ferment vers le Nord-Ouest, mais le terrain y devenant sédimentaire beaucoup plus mou, il n'est pas sûr qu'on puisse y obtenir des

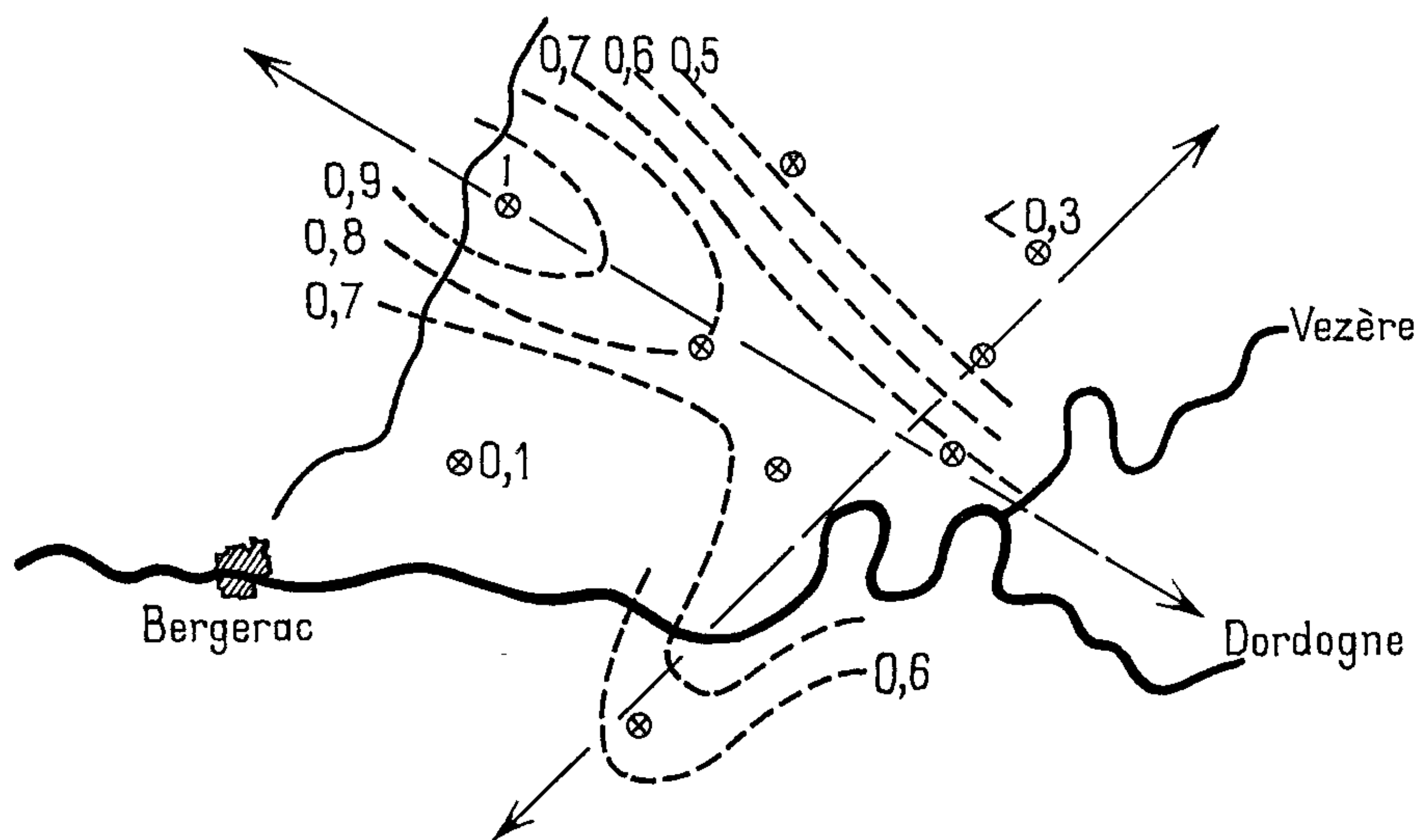


Fig. 3. — Échelle 1/400 000.
Focalisation en Dordogne de signaux lointains du Sud.
⊗ Emplacement des sismographes.

signaux. Nous ignorons également comment ces contours se ferment vers le Sud-Est, mais c'est une lacune qui pourra être comblée. Le rétrécissement de la zone vers sa partie médiane évoque un peu le croisement de deux focales. Vis-à-vis de la longueur d'onde (on reçoit des fréquences de 1,2 Hz) l'échelle de la tache est convenable.

Bien entendu, pour une autre direction que le Sud, cette zone de la Dordogne ne serait nullement favorisée. Si l'on attribue ses propriétés à une lentille dans la Moho 15 km au Sud, il faudrait tourner autour de cette lentille en se maintenant à 15 km de l'axe, pour retrouver un site sensible pour chaque azimut.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

CÉCIDOLOGIE. — *Croissance hivernale comparée des galles lenticulaires de* Neuroterus lenticularis *Ol., de* Neuroterus numismatis *Ol. et de* Neuroterus læviusculus *Sch.* Note (*) de M. **Jean-Claude Schnetzler**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude comparée des trois galles confirme le rôle déjà vu du tissu nourricier dans l'épaississement initial des galles en hiver. La relève est prise ensuite par une zone de croissance plus latérale dont l'élongation hypertrophique cellulaire, vue dans le cas du *Neuroterus lenticularis* Ol., moindre dans celui du *N. læviusculus* Sch., s'accompagne d'une transformation nourricière remarquable dans celui du *N. numismatis* Ol.

On doit à Weidel (1911) ([1]) les premières observations sur la croissance hivernale des galles lenticulaires de *Neuroterus lenticularis* Ol. et *N. numismatis* Ol. Nous avions déjà publié, concernant *N. lenticularis*, une analyse plus poussée du phénomène (1962) ([2]), (1963) ([3]). Nous aborderons ici une étude comparée des processus dans le cas des galles précitées et celle de *N. læviusculus* Sch, toutes sur le Chêne pédonculé.

A. *Morphologie de la croissance.* — Les mesures de la hauteur et du diamètre horizontal des trois galles de *Neuroterus* nous ont montré que la croissance se fait uniquement en hauteur et se décompose en deux étapes bien distinctes : une période de croissance rapide (durée : 5 à 6 semaines) suivie d'une longue période de croissance lente (durée : 17 à 20 semaines) presque nulle, qui se termine à l'approche de l'éclosion du parasite par une faible recrudescence de la croissance.

B. *Histologie de la croissance* (*fig.* 1 et 2, A et B). — Dans les trois galles, le rôle initial dans la croissance hivernale est dû à l'élongation hypertrophique verticale des cellules nourricières (N). Cet épaississement du tissu nourricier est ainsi responsable de près du tiers de la croissance totale des galles de *N. lenticularis* Ol. et de *N. numismatis* Ol., et de près de la moitié dans le cas de la galle de *N. læviusculus* Sch. où le tissu nourricier est plus étendu latéralement.

Lorsque le tissu nourricier est consommé par le Cynipide, la relève est assurée par une zone de croissance (Z C) plus latérale, initialement parenchymateuse et dont l'activité est la cause essentielle de la croissance hivernale ultérieure des trois galles. Dans la galle de *N. lenticularis* Ol., cette zone de croissance restera parenchymateuse, ses cellules ne subissent qu'une élongation hypertrophique considérable. Dans la galle de *N. numismatis* Ol., les cellules de la zone de croissance se différencient en adoptant une cytologie typiquement nourricière et s'hypertrophient verticalement pour être finalement consommées par le Cynipide à la fin de la période de croissance rapide. Dans la galle de *N. læviusculus* Sch., l'élongation hypertrophique verticale des cellules de la zone de croissance s'arrête précocement, tandis que s'effectue une lignification des parois cellulaires.

Au cours de la période de croissance lente de cette galle, la partie de la zone de croissance la plus proche de la cavité larvaire, disparaît progressivement, tandis que la partie restante et distale, en poursuivant encore légèrement sa croissance suivie de lignification membranaire, assure ainsi la faible dilatation de la galle correspondant à cette période. On assiste ainsi à la formation, par les plaques de sclérenchyme et la zone de croissance lignifiée, d'une coque protectrice autour de la cavité larvaire. A l'extérieur de cette coque lignifiée, la nécrose du parenchyme cécidien

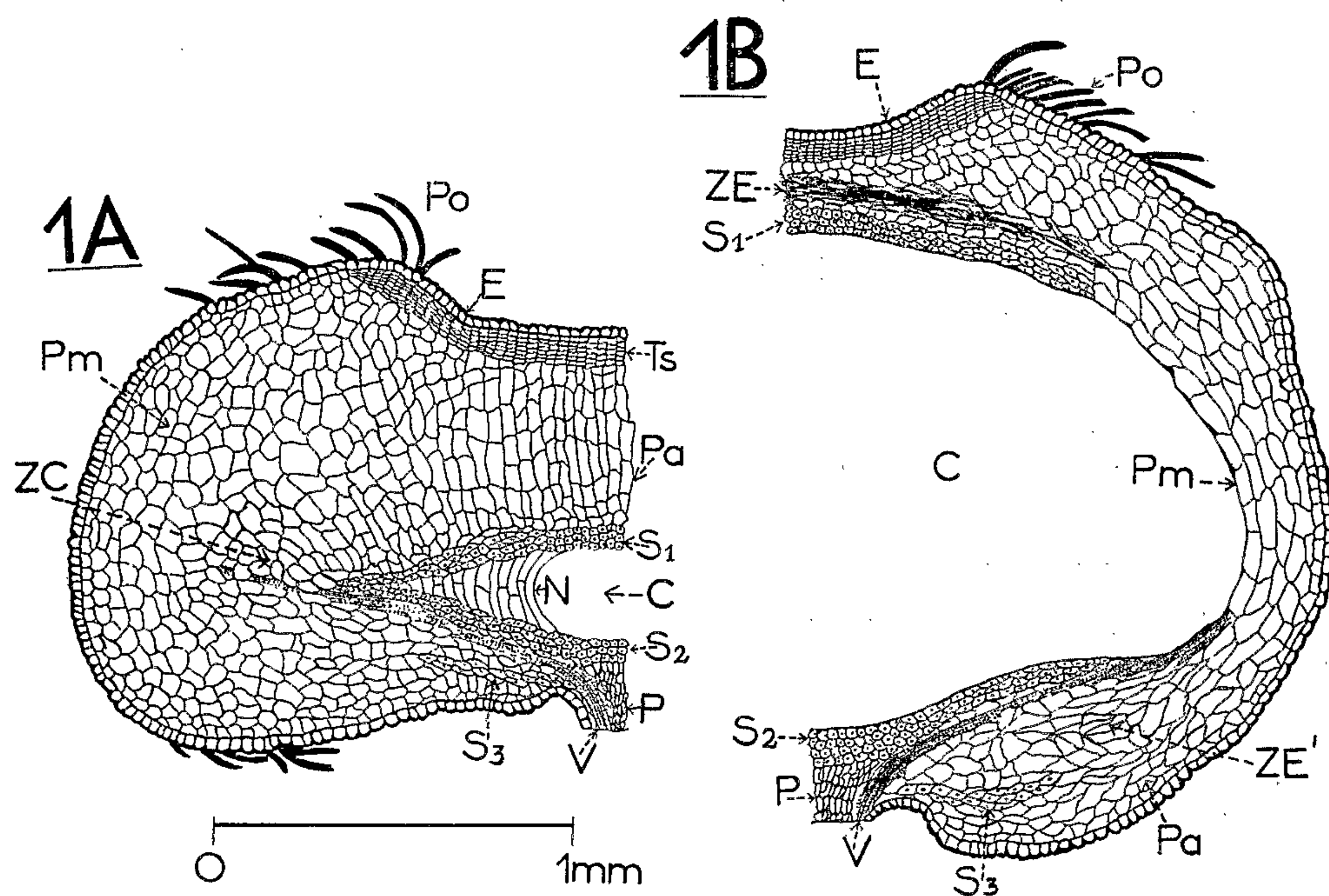


Fig. 1. — Structure comparée d'une galle de *Neuroterus numismatis* Ol. au moment de l'abscission (A) et à la sortie du cécidozoaire (B).

se produit, contrairement aux deux autres galles, déjà bien avant la sortie du Cynipide.

D'autres tissus cécidiens peuvent accessoirement intervenir dans la croissance hivernale, ainsi dans la galle de *N. lenticularis* Ol. les cellules du parenchyme entourant la zone de croissance s'hypertrophient légèrement. Il en est de même pour le parenchyme marginal de la galle de *N. numismatis* Ol. dont l'hypertrophie cellulaire verticale, en se poursuivant encore légèrement pendant la période de croissance lente, est responsable de la faible et ultime dilatation en hauteur de la galle au cours de cette période.

Dans les trois galles, nous avons pu observer une certaine passivité des cellules riches en tanins à l'action stimulante de la croissance du cécidozoaire. Cette passivité est surtout évidente pour les galles de *N. lenticularis* Ol. et de *N. numismatis* Ol. où les cellules de croissance sont

toujours très pauvres en tanins. Dans la galle de *N. læviusculus* Sch., particulièrement tanifère, la zone de croissance initialement très riche en tanins s'épaissit beaucoup moins que dans les deux autres galles.

Les conséquences de l'activité des tissus de croissance sont :

1° une dilatation remarquable de la cavité cécidienne, nécessaire au développement du parasite;

2° un écrasement du parenchyme cécidien situé au-dessous (ZE'), mais surtout au-dessus de la cavité larvaire (ZE);

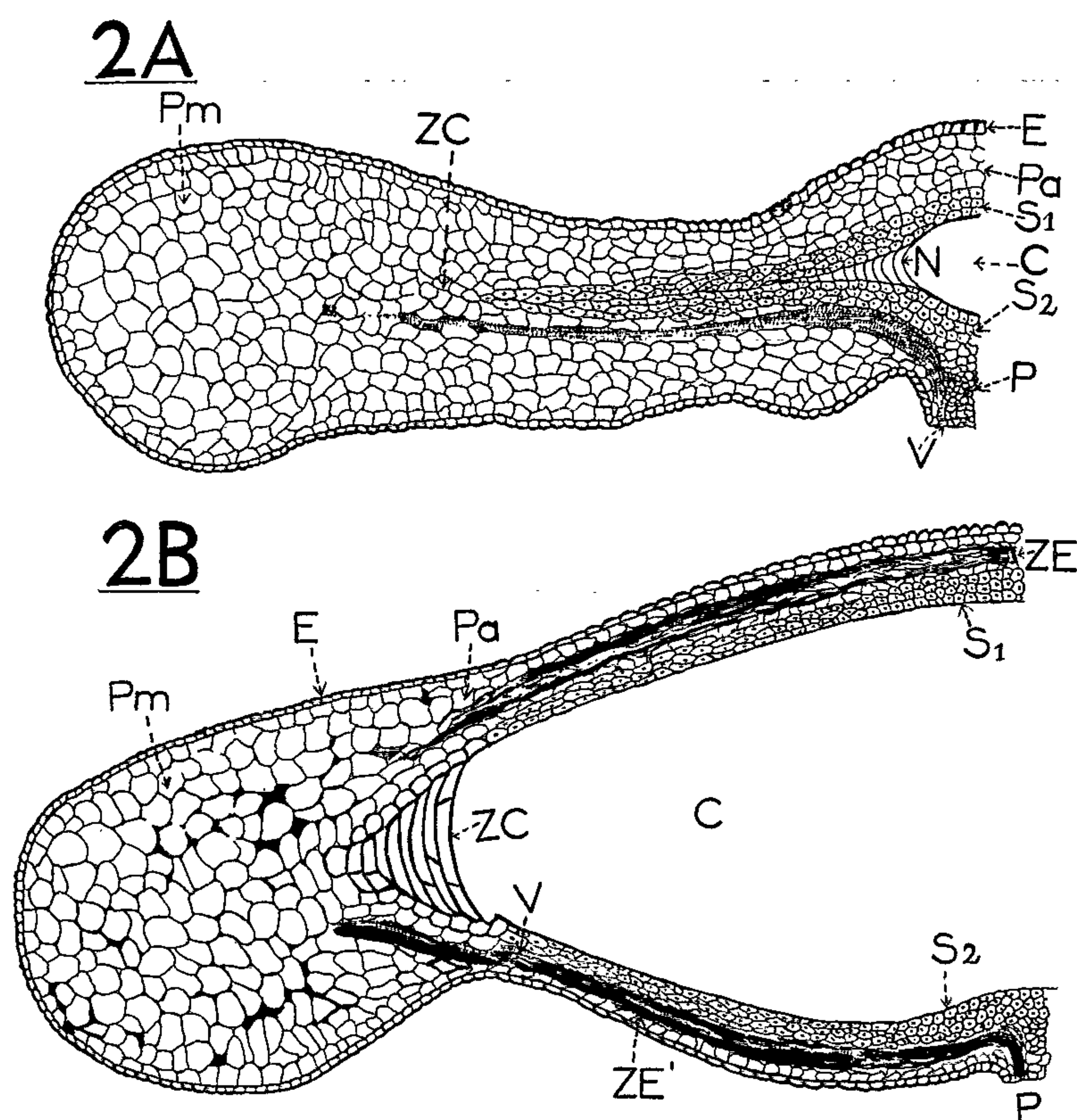


Fig. 2. — Structure comparée d'une galle de *Neuroterus læviusculus* Sch. au début (A) et à la fin de l'évolution hivernale (B).

C, cavité larvaire; E, épiderme; N, tissu nourricier; P, pédoncule; Pa, parenchyme cécidien; Pm, parenchyme marginal; Po, poils; S_1, plaque de sclérenchyme supérieure; S_2, plaque de sclérenchyme inférieure; S_3, anneau de sclérenchyme basal; Ts, tissu subérifié sous-épidermique; V, tissu conducteur; ZC, zone de croissance; ZE et ZE', zones d'écrasement.

3° un étirement de l'épiderme par aplatissement cellulaire tangentiel au niveau des tissus de croissance, pouvant même être accompagné, dans les galles de *N. lenticularis* et de *N. læviusculus* Sch., d'un déplissement de l'épiderme initialement plus ou moins ondulé.

C. *Évolution de l'amidon.* — Les trois galles lenticulaires de *Neuroterus*, initialement très amylifères, sont le siège d'une amylolyse plus ou moins

importante au cours de leur évolution hivernale. Cette amylolyse est presque complète dans les galles de *N. lenticularis* Ol. et de *N. læviusculus* Sch., au moment de la sortie du parasite. Elle est bien moins prononcée dans la galle de *N. numismatis* Ol. dont le parenchyme périphérique renferme encore une quantité appréciable d'amidon à l'éclosion du Cynipide.

En conclusion : On est frappé de l'unité des processus de croissance hivernale dans les trois galles (hypertrophie du tissu nourricier, puis d'une zone parenchymateuse plus latérale au cours d'une amylolyse plus ou moins poussée). Cette croissance a pour effet la dilatation progressive de la cavité larvaire qui offre ainsi un espace vital croissant au parasite en cours de développement.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) F. WEIDEL, *Flora*, 102, 1911, p. 317-320.

(2) J. C. SCHNETZLER, J. MEYER et H. J. MARESQUELLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1643.

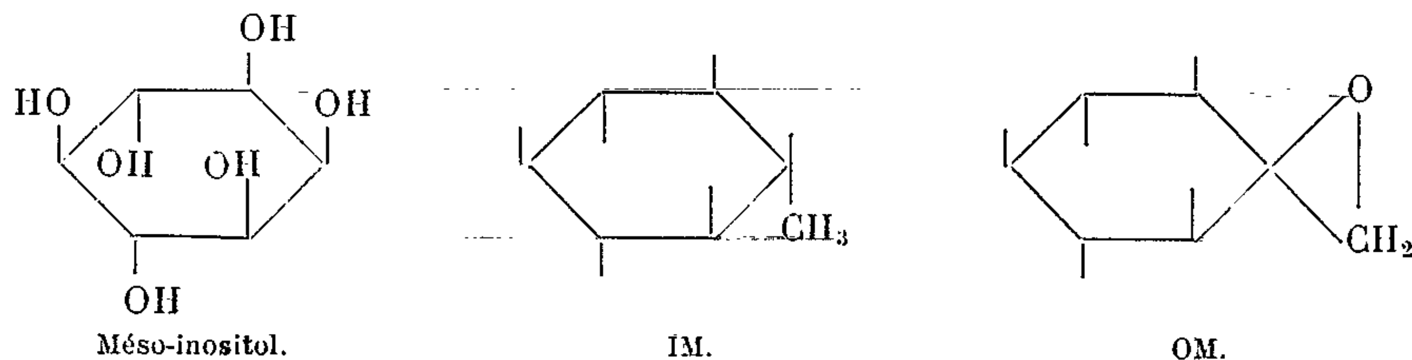
(3) J. C. SCHNETZLER, *Marcellia*, 31, 1963, fasc. 1, p. 1 à 34.

(*Laboratoire de Cécidologie de l'Institut de Botanique de Strasbourg.*)

PHYTOPHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Activité de deux antagonistes du méso-inositol, l'isomytilitol et l'oxyde de méthylène-pentahydroxy-cyclohexane*-1.3.5/4.6, *sur le test* Allium. Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **Théodore Posternak**, présentée par M. René Souèges.

Les deux composés étudiés exercent une action mitostatique précédée d'un temps de latence relativement long. Aucun d'eux n'est inhibiteur de la cytodiérèse comme chez le *Schizosaccharomyces*; l'intervention du méso-inositol dans la formation des cloisons transversales paraît donc improbable chez les végétaux supérieurs. L'oxyde de méthylène-pentahydroxy-cyclohexane présente, en outre, les propriétés chromatoclasiques des époxydes.

L'étude de l'action d'inhibiteurs métaboliques sur le déroulement de la mitose est susceptible de révéler le rôle joué éventuellement par des lipides dans le processus de division cellulaire. Deux antagonistes du méso-inositol, l'isomytilitol (IM) ([1]) et l'oxyde de méthylène-2 pentahydroxy-cyclohexane-1.3.5/4.6 (OM) ([1]) sont des inhibiteurs de la cytogenèse



Méso-inositol. IM. OM.

chez la Levure *Schizosaccharomyces pombe* Lindner et les modalités de leur action ont fait l'objet de recherches détaillées [([2]), ([3]), ([4])]. IM est incorporé dans les phosphatides à inositol et détermine la biosynthèse de phospholipides anormaux. Avant l'arrêt complet du développement de la culture, les dernières divisions, bien que comportant la formation de membranes transversales, ne sont pas suivies de la séparation des cellules filles qui restent groupées en filaments cohérents. OM, lui, n'est que très faiblement incorporé dans les phospholipides à inositol dont la synthèse est, par contre, exaltée. Sous son influence, les cellules de *Schizosaccharomyces* s'allongent jusqu'à atteindre dix fois la longueur normale; les divisions nucléaires se produisent parfois, mais les cloisons transversales ne se forment que rarement; une hypovitaminose en inositol a un effet semblable mais moins marqué. A la suite de ces recherches « on peut donc, en première approximation, admettre que le méso-inositol, facteur de croissance essentiel pour le *Schizosaccharomyces pombe*, intervient, par un mécanisme restant à expliquer, dans le métabolisme impliqué dans la formation des cloisons transversales » ([4]).

Il nous a paru intéressant de rechercher si ces conclusions pouvaient être étendues aux végétaux supérieurs en étudiant l'action exercée par ces deux composés sur les cellules méristématiques radiculaires d'*Allium sativum* L., dans les conditions qui nous sont habituelles ([5]).

L'action de IM a été étudiée à des concentrations allant de $2{,}5.10^{-5}$ mol/ml à 5.10^{-7} mol/ml. Bien que de nombreuses expériences aient été faites, il est possible d'en résumer brièvement les résultats de la manière suivante. Les méristèmes placés dans une solution de IM à $2{,}5.10^{-5}$ mol/ml ont une activité mitotique normale pendant 3 jours (pas de modification de l'index mitotique ni des proportions des différents stades), puis les cellules cessent brusquement d'entrer en mitose au cours du 4e jour et, le lendemain, les racines sont mortes. L'action des concentrations comprises entre 10^{-5} et 5.10^{-6} mol/ml est identique mais un peu plus progressive, les mitoses disparaissant le 4e ou le 5e jour et la mort étant générale le 7e. Avec la concentration de $2{,}5.10^{-6}$ mol/ml, certaines racines seulement présentent le comportement qui vient d'être décrit tandis que, chez d'autres, l'activité



Fig. 1. — Fragmentations chromosomiques produites sous l'influence de OM ($2{,}5.10^{-8}$ et 10^{-8} mol/ml, 3 et 4 jours).

mitotique persiste normalement, sans être affectée par la présence de IM. Enfin, les concentrations de 10^{-6} et 5.10^{-7} mol/ml n'exercent aucune influence.

OM se montre plus toxique. En effet, la concentration de 10^{-6} mol/ml, qui était dépourvue d'activité dans le cas de IM, est ici mortelle en 48 h. L'activité mitotique diminue fortement au cours de la 1re journée du traitement (il restait moins de 100 mitoses dans les différents méristèmes examinés après 24 h) et, le lendemain, toutes les racines sont mortes, leurs noyaux étant tous à l'état de repos. Si, après 24 h de traitement, on interrompt celui-ci et reporte les racines dans du liquide de Knop dilué au demi, on constate que l'activité mitotique cesse totalement, puis qu'elle reprend à partir du 4e jour, les mitoses étant assez nombreuses le 8e jour et présentant parfois des fragmentations chromosomiques. Avec la concentration de $7{,}5.10^{-7}$ mol/ml, les mitoses deviennent rares après 24 h (631 en tout dans un méristème, 411 dans un autre, les

proportions des différents stades étant sensiblement normales); elles ont toutes disparu en 48 h et les racines meurent le 3e jour. Les concentrations comprises entre 5.10^{-7} et 5.10^{-8} mol/ml exercent encore une action inhibitrice sur l'entrée en mitose, mais d'une manière plus progressive. La mitodépression est faible après 24 h; elle devient plus importante les jours suivants et toute activité mitotique a cessé après 7 jours. Avec la concentration de $2{,}5.10^{-8}$ mol/ml, on observe encore une action mitodépressive qui devient notable à partir du 5e jour mais, en outre, des fragmentations chromosomiques apparaissent à partir du 3e jour (*fig.* 1). Les concentrations de 10^{-8} et $7{,}5.10^{-9}$ mol/ml, qui ne diminuent pas l'activité mitotique et ne ralentissent pas la croissance, provoquent également l'apparition de quelques troubles chromatoclasiques (fragmentations chromosomiques et ponts d'agglutination). Enfin, les concentrations de 5.10^{-9} et 10^{-9} mol/ml n'exercent aucune influence.

On peut tirer des résultats exposés ci-dessus les conclusions suivantes :

1° OM est nettement plus actif que IM sur le test *Allium*. C'est l'inverse qui avait été observé avec les Levures puisque le taux d'inhibition était de 600 μg pour OM et de 200 μg pour IM ([4]).

2° L'action inhibitrice exercée par ces deux composés est du type préprophasique (mitostatique) et nous n'avons jamais observé de troubles portant sur le cloisonnement cellulaire. Les caractéristiques de cette action mitostatique, surtout dans le cas de IM, évoquent bien (par un temps de latence assez long suivi d'une action brutale) un effet toxique indirect résultant de l'empêchement d'utilisation d'un métabolite. Il faut donc en conclure que l'inhibition de la cytodiérèse qui avait été observée sur le *Schizosaccharomyces* et n'a pas été retrouvée ici doit être en rapport avec un constituant de la paroi cellulaire existant chez la Levure mais non chez les végétaux supérieurs.

3° OM présente des propriétés chromatoclasiques dont IM est dépourvu. Ces propriétés sont indépendantes du métabolisme de l'inositol et sont dues au fait qu'il s'agit là d'un époxyde [*cf.* la forte activité chromatoclasique de l'oxyde d'éthylène ([6])]. Sur le test *Allium*, ce composé ne se comporte donc pas uniquement comme un antimétabolite.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) W. H. Schopfer et Th. Posternak, *Helv. Physiol. Acta*, 12, 1954, p. 30.
([2]) Th. Posternak, W. H. Schopfer et J. Deshusses, *Arch. Sc.*, Genève, 13, 1960, p. 530.
([3]) W. H. Schopfer et Th. Posternak, *Arch. Sc.*, Genève, 13, 1960, p. 537.
([4]) W. H. Schopfer, Th. Posternak et D. Wüstenfeld, *Arch. Sc.*, Genève, 14, 1961, p. 519.
([5]) G. Deysson, *Chemotherapia*, 2, 1961, p. 138.
([6]) J. A. Thomas, G. Deysson et J. Cozette, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2797.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire
de la Faculté de Pharmacie de Paris*
et *Laboratoire de Chimie biologique et organique spéciale
de l'Université de Genève.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action* in vitro *du 2.4-dichlorophénol sur l'activité auxines-oxydasique d'extraits bruts et purifiés.* Note (*) de MM. **Thomas Gaspar** et **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

On pourrait distinguer deux types de matériaux biologiques susceptibles de révéler une activité auxines-oxydasique : les extraits des premiers détruisent spontanément l'acide β-indolylacétique (ABIA), alors que les autres nécessitent des cofacteurs. Cette différence d'efficacité d'extraits auxines-oxydasiques de matériaux divers sépare elle-même les chercheurs : certains utilisent comme témoin un mélange d'extrait enzymatique et d'ABIA uniquement, d'autres se réfèrent à une « standard reaction mixture » comprenant par exemple l'extrait enzymatique, l'ABIA, du $MnCl_2$ et du 2.4-dichlorophénol (DCP).

A côté du rôle qu'il jouerait dans les mécanismes enzymatiques de la destruction de l'ABIA ([1]), le DCP semble prendre part à la levée de certaines inhibitions auxines-oxydasiques [([2]), ([3])]. Cependant les résultats, s'ils demeurent encore peu nombreux, sont fort divergents [([3]), ([4])]. On peut attribuer ces différences à la fois à la nature diverse des matériaux biologiques utilisés et aux degrés de purification très différents des extraits ([5]).

L'activité auxines-oxydasique d'extraits bruts de racines du *Lens* a été systématiquement étudiée ([6]) et la stimulation exercée par le DCP sur l'activité de ces extraits a été relevée à plusieurs reprises [([2]), ([7]), ([8])].

La possibilité de préparer des extraits de *Lens* bruts et purifiés à des degrés différents ([9]) nous a entraînés à reprendre l'étude de l'action du DCP sur ces extraits; c'est le but de cette Note.

La culture des racines du *Lens*, la préparation des extraits et l'analyse colorimétrique de leur activité ont fait l'objet de publications antérieures ([10]). Notons seulement que les mélanges d'incubation (10 ml) correspondent à 350 mg de poids frais de racines en présence d'ABIA (2.10^{-4}M). Le DCP est utilisé à la concentration 1.10^{-4}M généralement employée dans les « standard reaction mixtures » où il est nécessaire pour qu'une activité se manifeste [([3]), ([4]), ([11])].

La préparation des extraits purifiés à l'acétone et au méthanol se fait de deux façons différentes :

Méthode I (*directe*). — Les racines sont broyées dans l'acétone (ou le méthanol) à — 40°C; après filtration, la poudre protéinique obtenue est reprise dans une solution-tampon (pH 6,1); on centrifuge le mélange et l'on récupère le surnageant.

Méthode II (*indirecte*). — Les racines sont broyées dans la solution-tampon; on prélève 10 ml de la mixture précédente qu'on ajoute à 100 ml d'acétone (ou de méthanol) à — 90°C; le précipité protéinique obtenu est recueilli sur filtre puis repris dans une solution-tampon; comme précédemment, le mélange est centrifugé et le surnageant récupéré.

Il convient de faire remarquer d'abord que la purification de l'extrait du *Lens* (*fig.* 1 A) a pour effet de diminuer son activité auxines-oxydasique [2]. En présence de DCP (*fig.* 1 B), l'activité auxines-oxydasique des extraits bruts et purifiés est accélérée à tel point que la vitesse initiale de réaction est pratiquement la même; la quantité finale d'ABIA détruit en fin de réaction par les deux extraits diffère peu, l'extrait purifié semble même plus actif.

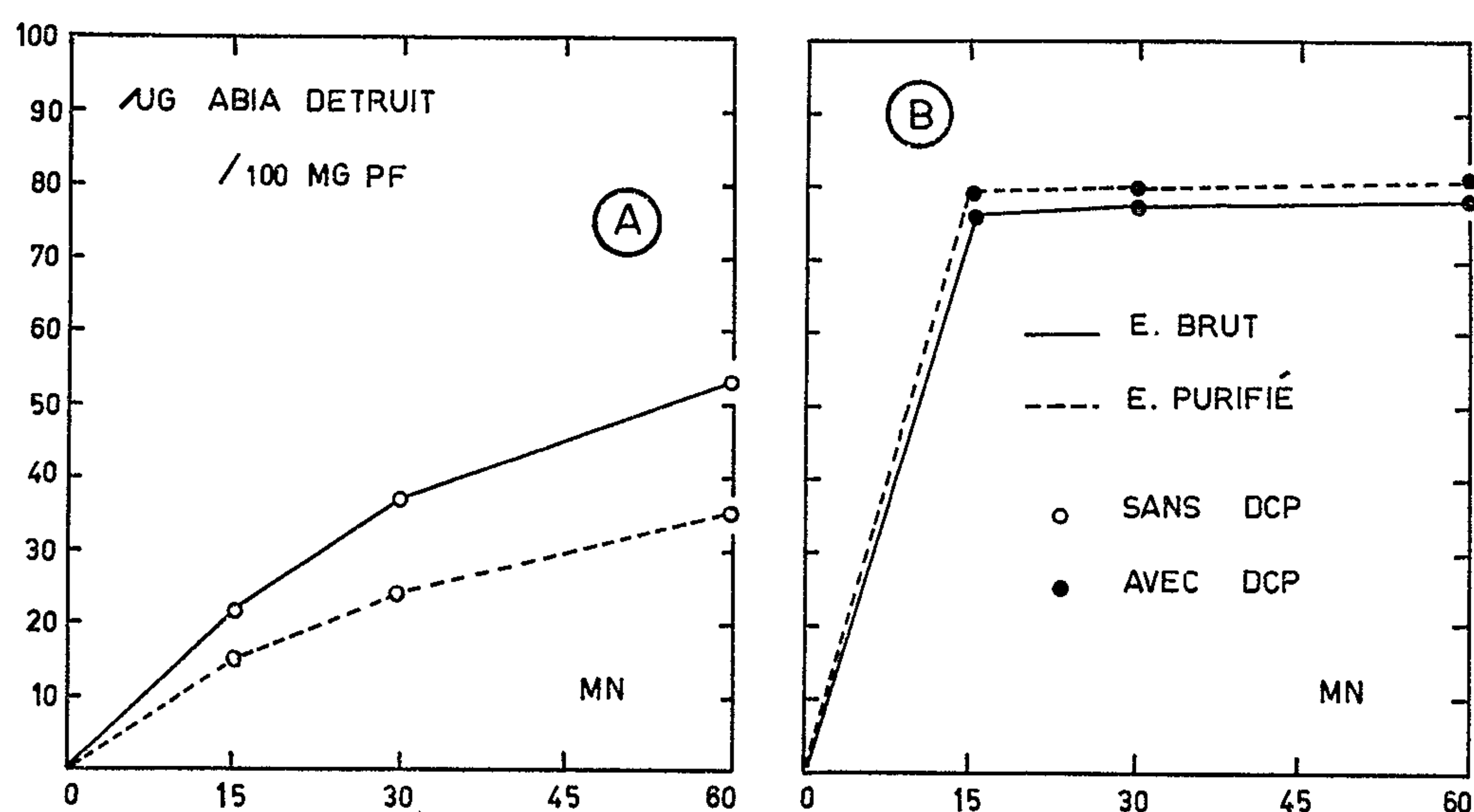


Fig. 1. — Activité auxines-oxydasique (en microgrammes d'ABIA détruit pour 100 mg de poids frais) d'extraits de racines du *Lens culinaris* en fonction de la durée d'incubation en minutes (MN).

Extraits bruts et purifiés (acétone; méthode II).
A : sans DCP;
B : avec DCP (concentration finale : 1.10^{-4} M).

En exprimant les données précédentes en pour-cent (calculé par rapport à l'activité des extraits bruts sans DCP), on peut constater plus nettement (*fig.* 2) que le DCP stimule, d'une façon équivalente, l'activité auxines-oxydasique des extraits bruts et purifiés.

Des résultats comparables (tableau) ont été obtenus avec des extraits à l'acétone et au méthanol (méthodes I et II). On peut donc remarquer que ces divers extraits, sans DCP, ont une activité différente, alors qu'en présence de DCP cette activité devient très voisine. Le DCP « masque » en quelque sorte l'activité propre de chacun de ces extraits.

Activité auxines-oxydasique (en microgrammes d'ABIA détruit pour 100 mg de poids frais) *d'extraits de racines du* Lens culinaris. Extraits bruts ou purifiés (solvants : acétone ou méthanol; méthodes I et II). Solutions actives : 350 mg (poids frais) de racines pour 10 ml; initialement : 350 μg d'ABIA pour 10 ml.

			Nature des extraits.			
			acétonique		méthanolique	
DCP (*).	Incubation (mn).	brut.	Méth. I.	Méth. II.	Méth. I.	Méth. II.
Sans	15	22,0	17,1	15,5	8,5	4,2
	30	37,1	27,1	24,2	18,0	8,8
	60	53,4	42,2	35,5	29,4	14,0
Avec	15	76,5	71,1	79,1	78,8	84,0
	30	77,7	79,1	80,0	80,5	85,5
	60	78,2	80,2	81,1	81,7	86,5

(*) Concentration finale : 1.10^{-4} M.

Les résultats que nous venons de discuter paraissent devoir, entre autres, expliquer l'allure parallèle des courbes obtenues par Sacher [3].

En conclusion, toute étude comparative de l'activité auxines-oxydasique d'extraits préparés à partir de matériaux biologiques différents, devrait être entreprise parallèlement avec et sans DCP. Si certains extraits ne présentent aucune activité lorsqu'on les analyse en l'absence de DCP,

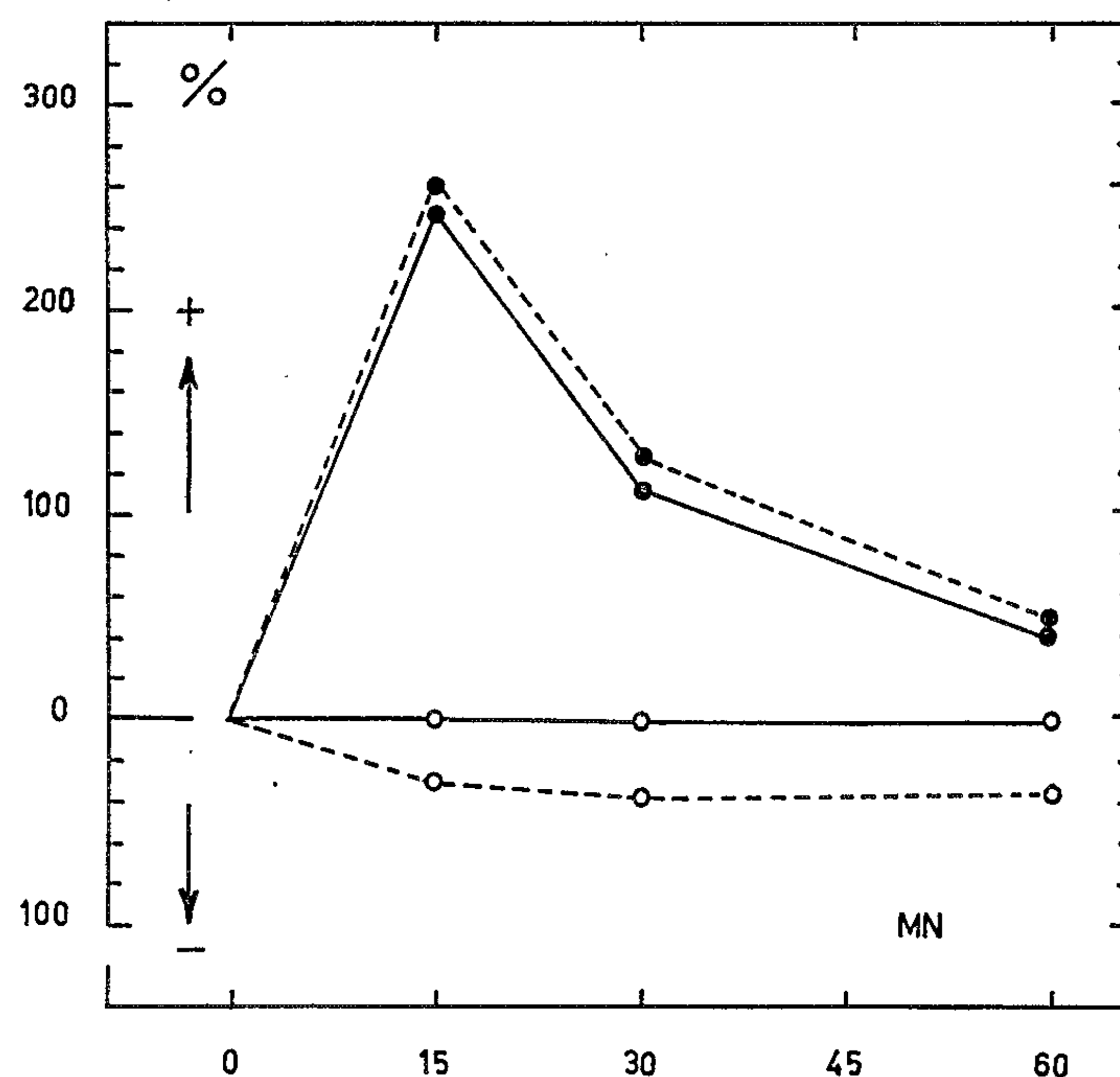


Fig. 2. — Activité auxines-oxydasique relative (en pour-cent par rapport à l'activité des extraits bruts) d'extraits de racines du *Lens culinaris* en fonction de la durée d'incubation en minutes (MN).

il conviendrait d'estimer leur pouvoir effecteur sur des extraits qui sont actifs sans DCP ([12]). D'autre part, lorsque l'étude de l'action de certains effecteurs ([13]) est faite sur des extraits inactifs par eux-mêmes mais capables de détruire l'ABIA en présence de DCP, il ne faut pas oublier que le comportement de ces effecteurs peut être très fortement influencé par le DCP.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) R. H. Kenten et P. J. G. Mann, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 255; P. L. Goldacre, A. W. Galston et R. L. Weintraub, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 43, 1953, p. 358.

([2]) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 66, 1959, p. 450; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1183.

([3]) J. A. Sacher, *Amer. J. Bot.*, 48, 1961, p. 820; *Plant Physiol.*, 37, 1962, p. 74; *Amer. J. Bot.*, 50, 1963, p. 116.

([4]) M. Furuya et A. W. Galston, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 750; A. Garay et F. Sagi, *Acta Bot. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1962, p. 51.

([5]) S. Mahadevan, *Modern methods of Plant Analysis*, 7, 1964, p. 238.

([6]) P. E. Pilet, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 787; P. E. Pilet et A. W. Galston, *Physiol. Plant.*, 8, 1955, p. 888; P. E. Pilet et Th. Gaspar, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2322.

([7]) P. E. Pilet, *Experientia*, 13, 1957, p. 35.

([8]) Th. Gaspar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4832.

([9]) Th. Gaspar et M. Bastin, *Bull. Soc. roy. Sc. Liège*, 11-12, 1963, p. 830; Th. Gaspar, C. Leyh et M. Bastin, *Bull. Soc. roy. Bot. Belg.*, 1964 (sous presse).

([10]) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106; P. E. Pilet et G. Collet, *Méthode d'analyse du catabolisme auxinique*, Ch. Zwahlen, Lausanne, 1962; P. E. Pilet et Th. Gaspar, *Physiol. plant.*, 17, 1964, p. 324.

([11]) A. H. Halevy, *Plant Physiol.*, 38, 1963, p. 731.

([12]) P. E. Pilet et J. Dubouchet, *Physiol. Plant.*, 15, 1962, p. 518; C. Leyh, Th. Gaspar et M. Bouillenne-Walrand, *Bull. Soc. roy. Sc. Liège*, 5-6 (suppl.), 1963, p. 430; Th. Gaspar et P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 71, 1964, p. 22.

([13]) Th. Gaspar, P. E. Pilet et M. Bastin, *Physiol. vég.*, 1964 (sous presse).

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La biosynthèse des stérols dans les cultures de tissus de Tabac. Identification du cycloarténol et du méthylène-24 cycloartanol.* Note (*) de MM. **Pierre Benveniste**, **Léon Hirth** et **Guy Ourisson**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le cycloarténol et le méthylène-24 cycloartanol sont identifiés dans les tissus de Tabac cultivés *in vitro*. La mise au point d'une technique de séparation de ces substances d'avec le lanostérol ne permet pas de déceler la présence de ce dernier dans les cultures de tissus de Tabac.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré qu'après incubation des cultures de tissus de Tabac dans un milieu contenant de l'acétate de sodium $1-^{14}C$ et après extraction des cultures lyophilisées [2], plusieurs produits radioactifs étaient mis en évidence par chromatographie : parmi eux le squalène [1] et des phytostérols [2] avaient été identifiés.

On sait que, dans les tissus animaux, le lanostérol est un précurseur du cholestérol et qu'il se forme par cyclisations du squalène [3]. Dans ces conditions, nous avons pensé que le produit correspondant au pic II, dans le diagramme d'élution figurant dans une Note précédente [1], pourrait être le lanostérol. Nous avons cherché à vérifier ce point de vue.

Une importante quantité (100 g) de cultures de tissus de Tabac lyophilisées a été extraite dans des conditions décrites précédemment [2]; 15mg de la substance représentée par le pic II ont été isolés. Cette substance a même R_f que le lanostérol en chromatographie sur couche mince, mais possède un point de fusion très bas; elle n'est donc pas homogène. On a procédé à son acétylation et l'acétate obtenu a été chromatographié sur une colonne de silice imbibée de nitrate d'argent; deux acétates, correspondant à des produits II′ et II″, ont pu ainsi être séparés. L'acétate du produit II′, recristallisé dans le méthanol, fond à 127-129° et a même R_f que l'acétate de lanostéryle (F 132°). La masse moléculaire de ce produit, déterminée par spectrométrie de masse par H. E. Audier (I. C. S. N., Gif-sur-Yvette), est identique à celle de l'acétate de lanostéryle. Cependant son spectre infrarouge est différent.

Étant donné que nous ne disposions que de quelques milligrammes de ce produit, nous avons utilisé la chomatographie sur couche mince fonctionnelle [4] afin d'obtenir des renseignements supplémentaires. Le comportement vis-à-vis de l'acide *p*-nitroperbenzoïque a ainsi été étudié. L'acétate de lanostéryle (exempt du dérivé dihydrogéné) donne d'abord un monoépoxyde puis, quantitativement au bout de 20 h à 20°, le produit correspondant à l'époxydation de deux doubles liaisons [5]. L'acétate du produit II′ ne donne, dans les mêmes conditions, qu'un seul époxyde. Le R_f de ce dernier en chromatographie sur couche mince est identique à celui du monoépoxyde de l'acétate de lanostéryle. Le produit II′ a donc probablement une seule double liaison; comme il a même masse moléculaire que le lanostérol, il contient donc un cycle

supplémentaire. Nous avons ainsi été amenés à envisager que cette substance appartenait au groupe des triterpènes tétracycliques avec un cyclopropane en 9 : 19. Le cycloarténol nous a semblé avoir la structure la plus proche de celle de la substance étudiée.

Identification du produit II' avec le cycloarténol. — L'acétate du produit II' a été comparé avec un échantillon d'acétate de cycloarténvle fourni par le Professeur D. Arigoni; les spectres infrarouges des deux produits sont superposables, les spectres de RMN (effectués dans des microcellules) sont identiques ainsi que les spectres de masse; ceux-ci présentent les fragmentations caractéristiques des triterpènes tétracycliques possédant un cyclopropane en 9 : 19 [6]. Enfin, les points de fusion des acétates sont identiques. La substance II' est donc le cycloarténol; l'identification a été réalisée avec 7 mg de produit en tout.

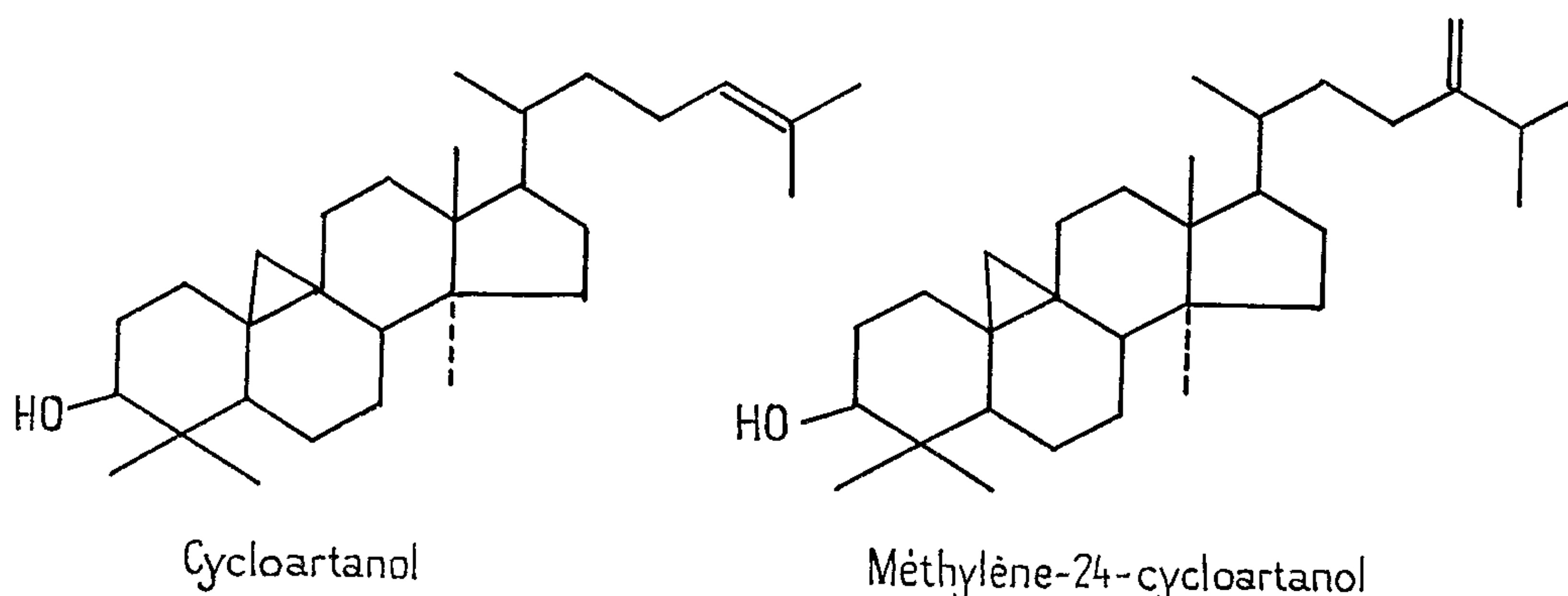


Fig. A.

Identification du produit II". — La substance qui accompagne le cycloarténol au cours de l'extraction se trouve en concentration encore plus faible (4 mg pour 100 g de tissus secs). Les mêmes techniques que celles décrites ci-dessus ont été utilisées pour son identification. Ainsi, l'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque ne met en évidence qu'une seule double liaison et les spectres infrarouges et de RMN indiquent que cette double liaison correspond à un groupe méthylène. Enfin, le spectre de masse indique une masse moléculaire correspondant à la formule $C_{31}H_{52}O$ et présente les fragmentations caractéristiques d'un triterpène tétracyclique cyclopropanique, dont la chaîne latérale posséderait le groupement méthylène ainsi qu'un atome de carbone supplémentaire [6].

On sait que la ramification en C-24 de certains stéroïdes et triterpénoïdes des végétaux provient de la méthionine quand celle-ci est utilisée comme donneur de méthyle [7]. Une incubation de cultures dans un milieu liquide additionné de méthionine $^{14}CH_3$ a été entreprise, le produit II" a été isolé sous forme de son acétate et l'on a pu montrer par autoradiographie et par comptage qu'il était radioactif alors que, dans cette expérience,

aucune activité n'apparaît au niveau des produits I (squalène) et II′ (cycloarténol). Le produit II″ possède donc une ramification en C-24 et sa structure la plus probable est celle du méthylène-24-cycloartanol.

L'acétate du produit II″ a été comparé avec un échantillon d'acétate de méthylène-24 cycloartanyle fourni par le Docteur Ohta. Les produits, ainsi que les deux époxydes correspondants, ont même R_f en chromatographie sur couche mince; leurs spectres de masse sont par ailleurs identiques. L'identification a ici été réalisée avec 4 mg de produit.

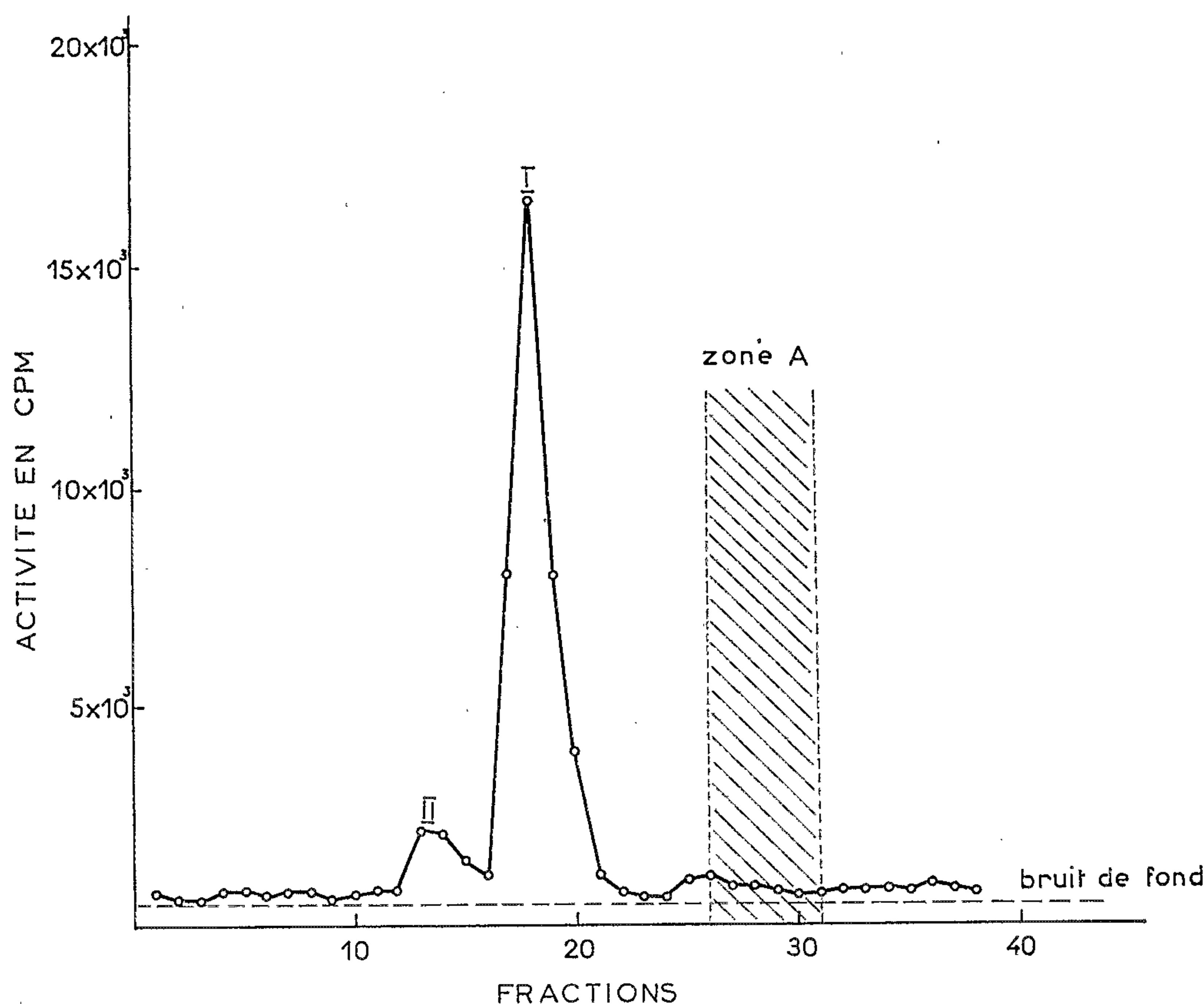


Fig. 1.

Essai de mise en évidence du lanostérol. — Le cycloarténol ne peut être séparé du lanostérol par chromatographie sur colonne ou sur couche mince; ainsi, la radioactivité des fractions contenant du cycloarténol pourrait provenir de traces de lanostérol fortement marqué. Pour répondre à cette question, le produit représenté par le pic II (100 000 c/mn) a été acétylé, de l'acétate de cycloarténylе (10 mg) et de l'acétate de lanostéryle (F 132°, 10 mg) exempt d'acétate de dihydrolanostéryle ont été ajoutés aux acétates radioactifs, et le tout a été filtré sur une colonne de silice afin d'éliminer toute trace d'alcool. Le mélange d'acétates (64 000 c/mn) a été traité par un excès d'acide *p*-nitroperbenzoïque dissous dans l'éther

et la réaction a été arrêtée au bout de 4 h. Le mélange des époxydes obtenus a été chromatographié sur une colonne de silice; un produit a été d'abord élué (F 141°) et caractérisé comme étant l'acétate d'époxy-24.25 cycloartanyle par son spectre de RMN. Le second produit élué est l'acétate de diépoxy-8.9, 24.25 lanostanyle (F 194-199°) (5). D'autre part, la radioactivité des fractions chromatographiques a été déterminée et la courbe d'activité correspondante tracée (*fig.* 1). Deux pics ont été obtenus; le pic I correspond à l'acétate d'époxy-24.25 cycloartanyle, le pic II au produit d'époxydation de l'acétate de méthylène-24 cycloartanyle; enfin les fractions correspondant à la zone hachurée A contiennent l'acétate de diépoxy-8.9, 24.25 lanostanyle et ne présentent pas d'activité significative par rapport au bruit de fond.

L'ensemble de ces résultats a été vérifié par chromatographie sur couche mince, suivie de révélation par les réactifs habituels et par autoradiographie.

Conclusion. — Les études rapportées dans cette Note montrent :

a. Que le cycloarténol est présent dans les cultures de tissus de Tabac. Cette substance se trouve à de faibles concentrations dans les cultures; l'utilisation des éléments marqués, en nous permettant de mettre en évidence des traces impondérables de cycloarténol, a permis l'identification de ce dernier. La présence de cycloarténol n'a jamais été signalée dans le Tabac, malgré les nombreux travaux concernant l'extraction des stérols de cette plante (8); on peut donc se demander si les cultures de tissus de Tabac ne représentent pas, de ce point de vue, un matériel différent de la plante mère. Des essais d'identification du cycloarténol dans le Tabac sont en cours.

b. Que l'utilisation d'une technique permettant de séparer facilement les triterpènes tétracycliques possédant un nombre différent de doubles liaisons ne nous a pas permis de mettre en évidence le lanostérol. Comme ce dernier est connu pour être un intermédiaire de la biosynthèse du cholestérol dans les tissus animaux et la levure, son absence dans les tissus de Tabac pose le problème de l'existence de voies biosynthétiques nouvelles conduisant aux phytostérols.

(*) Séance du 17 août 1964.
(1) P. Benveniste, A. Durr, L. Hirth et G. Ourisson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2005.
(2) P. Benveniste, L. Hirth et G. Ourisson, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5515.
(3) K. Bloch, *Vitam. and Horm.*, 15, 1957, p. 119.
(4) C. Mathis et G. Ourisson, *J. Chromatog.*, 12, 1963, p. 94.
(5) D. Case, Communication personnelle.
(6) H. E. Audier, Communication personnelle.
(7) V. R. Villanueva, M. Barbier et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1423 et travaux cités dans cet article.
(8) J. D. Grossman et R. L. Stedman, *Tob. Sc.*, 1, 1958, p. 115.

(*Centre de Recherches nucléaires, Département des Applications biologiques, 2, rue du Lœss, Strasbourg-Cronenbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence d'une carence en soufre sur le métabolisme sulfhydrylé et azoté de* Lens culinaris *Med., au cours des premiers stades de développement.* Note (*) de Mme **Geneviève Brunel-Capelle** et Mlle **Lucienne Commanay**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chez la Lentille, la carence en soufre retentit sur le métabolisme des composés sulfhydrylés. Le déséquilibre nutritif se traduit par des variations importantes de la valeur mésoxalique due aux composés thiols. Il y aussi accumulation de formes solubles d'azote. Ce sont les feuilles qui présentent les variations les plus larges.

L'utilisation de l'acide mésoxalique en tant que réactif du radical —SH permet, chez un végétal, de localiser les composés thiols et, par la détermination de leur activité décarboxylante (mesure de la valeur mésoxalique : VMx) ([1]),



$$HOOC.C(OH)_2.COOH \xrightarrow{R.SH} CO_2 + HOOC.CH(OH)_2$$

d'avoir un reflet du métabolisme sulfhydrylé.

Les résultats obtenus par M. Goas ([2]) chez les Liliacées montrent que : tout organe qui passe par un état chlorophyllien se distingue à ce stade par une valeur mésoxalique élevée qu'il s'agisse de feuilles, de hampes florales, de périanthes, de pédoncules fructifères ou de péricarpes » ([2]).

L'étiolement entraîne une diminution considérable de l'activité décarboxylante et l'absence de pigments chlorophylliens, chez certaines espèces à feuilles panachées, peut également se traduire par une perte du pouvoir décarboxylant. Enfin, la sénescence qui va de pair avec une protéolyse intense conduit à la même constatation ([1]).

Par ailleurs, on sait qu'une carence en soufre provoque une altération du métabolisme azoté qui se manifeste, en général, par une synthèse protéique amoindrie ([3]), le comportement des organes végétatifs pouvant être différent comme l'ont constaté Ergle et Eaton pour le Cotonnier ([4]). Chez cette espèce, on observe, en outre, que la diminution du taux des protéines foliaires, qui est fonction des teneurs décroissantes en ions SO_4^{--} des milieux nutritifs, s'accompagne pour ces mêmes protéines d'un enrichissement en soufre.

Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier, chez la Lentille (variété lentille verte du Puy), les répercussions d'une carence en soufre sur l'activité décarboxylante des composés thiols et sur le métabolisme azoté. L'activité décarboxylante de cette espèce est suffisamment importante pour que toute variation puisse être appréciée avec sécurité; les réserves de la graine sont relativement vite épuisées.

Les plantules sont obtenues à partir de semis réalisés sur du sable lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau permutée et enfin à l'eau distillée, réparti dans des bacs en polyéthylène dont le fond et la partie inférieure des côtés

sont perforés pour permettre la pénétration du liquide nutritif. Ces bacs, divisés en deux séries, sont immergés chaque jour pendant 3 h 30 mn dans la solution nutritive carencée ou non en soufre ([5]). Avant semis les graines sont mises à imbiber pendant 12 h dans l'eau à 4°C. Les autres conditions de culture sont : température, 20°C; humidité, 70 % de la saturation; photopériode, 14 h; éclairement, 6 000 lx.

La carence en soufre, appréciée visuellement par le jaunissement des feuilles, n'est pas décelable après 15 jours de culture; par contre, la morphologie des individus commence à se modifier. Alors que, sur milieu équilibré, les bourgeons situés à l'aisselle des feuilles les plus inférieures présentent un début d'évolution en rameaux, le départ des bourgeons latéraux ne s'observe que très rarement sur milieu dépourvu en soufre. Après 21 jours les ramifications sont nombreuses sur les plantes normales; les plantes carencées présentent un jaunissement des feuilles supérieures, leur système radiculaire est plus délié, les racines plus grêles sont apparemment plus nombreuses. Ces manifestations s'accusent en fonction du temps.

Le poids frais des individus non carencés (S^+) est toujours supérieur à celui des homologues carencés (S^-). Cependant, les rendements en matière sèche sont en faveur des seconds qu'il s'agisse des feuilles, des tiges ou des racines. Ces rendements sont dans les rapports suivants : feuilles S^-/S^+ : 1,39 (21 jours), 1,38 (30 jours); tiges S^-/S^+ : 1,41 (21 jours), 1,55 (30 jours). Le métabolisme hydrique, en particulier, est modifié par la carence; la même constatation a été faite par Eaton sur le Soja ([6]).

La carence en soufre conduit à une diminution de la valeur mésoxalique et le phénomène est surtout marqué au niveau des feuilles (tableau I).

TABLEAU I.

Stade de récolte.	Valeur mésoxalique (VMx). Milieu S^-.			Valeur mésoxalique (VMx). Milieu S^+.			Rapport $\frac{VMx(S^+)}{VMx(S^-)}$.		
	F.	T.	R.	F.	T.	R.	F.	T.	R.
15 jours	5,8	3,7	3,4	8,9	6,9	4,2	1,5	1,8	1,2
21 »	4,3	5,3	2,9	14,7	7,5	6,1	3,4	1,4	2,1
30 »	3,5	1,8	2,6	15,3	3,1	4,8	4,4	1,7	1,9

La mesure de l'activité décarboxylante traduit donc rapidement, pour la plante considérée, le déséquilibre nutritif imposé. Le maintien à l'état carencé ne fait que confirmer ces premières constatations.

La teneur en azote est normalement affectée par la carence en soufre : teneurs en protéines plus faibles, accumulation des formes azotées solubles (tableau II).

On retrouve ici une caractéristique déjà signalée par plusieurs auteurs à propos d'autres espèces et de la Luzerne en particulier ([7]). Néanmoins, les feuilles et les tiges présentent un comportement différent sur la solution

TABLEAU II.

Teneurs en azote en pour-cent de la matière sèche.

Stade de récolte.	N total.			N soluble.			N protéique.		
	F.	T.	R.	F.	T.	R.	F.	T.	R.
Milieu S^-.									
15 jours...	5,41	4,60	5,47	1,21	2,20	2,07	4,20	2,40	3,40
21 » ...	4,15	5,23	5,56	1,37	3,47	3,20	2,78	1,76	2,36
30 » ...	3,35	6,36	6,01	1,60	4,79	3,92	1,75	1,57	2,09
Milieu S^+.									
15 jours...	5,64	4,58	5,80	1,66	1,43	1,73	3,98	3,15	4,07
21 » ...	5,83	3,85	5,09	1,19	1,03	1,45	4,64	2,82	3,64
30 » ...	5,86	3,87	3,32	0,94	0,98	0,78	4,92	2,89	2,54

nutritive dépourvue de soufre : si l'on s'en réfère aux variations de l'azote total le tissu foliaire va en s'appauvrissant en cet élément alors que les tiges sont un lieu d'accumulation; il y est essentiellement représenté sous forme soluble.

L'activité décarboxylante des composés thiols rapportée à l'unité d'azote protéique, mode d'expression qui convient à l'étude des organes en croissance, conduit, pour les feuilles, aux valeurs ci-après :

	15 jours.	21 jours.	30 jours.
Milieu S^-	13,8	15,4	20,0
Milieu S^+	22,3	31,6	31,0

Comparant ces valeurs à celles du tableau II, on peut considérer que les protéines foliaires présentes dans les plantes carencées récoltées aux différents stades, et dont la quantité va en s'amoindrissant, sont douées d'un pouvoir décarboxylant qui, lui, va en s'accusant. Cette observation ne peut être faite à propos des individus se développant normalement : l'activité décarboxylante, après avoir augmenté, est sensiblement identique au 21e et au 30e jour de végétation.

En résumé, les altérations de la croissance et la chlorose provoquée chez *Lens culinaris* par une carence en soufre ont une incidence notable sur le métabolisme des composés sulfhydrylés et la mesure de la valeur mésoxalique permet d'en rendre compte. Cette constatation, celles faites antérieurement sur d'autres espèces, montrent que des influences diverses (étiolement, inhibiteurs spécifiques de croissance, carence), susceptibles de modifier le métabolisme d'un tissu et, en particulier, du tissu chlorophyllien, provoquent la même réponse. D'autres carences produisent-elles des effets identiques ? Le problème reste posé.

Par ailleurs, les résultats s'intègrent dans l'ensemble des données actuellement connues sur la physiologie des plantes carencées en soufre :

— leur teneur en soufre total est moins élevée (3); or, chez *Lens culinaris,* on observe une diminution de la valeur mésoxalique;

— elles accumulent des formes solubles d'azote et l'azote protéique existe en plus faible proportion; ceci se vérifie également pour la Lentille;

— les protéines des feuilles de plantes carencées (Cotonnier) s'enrichissent en soufre; on peut rapprocher de cette autre manifestation l'augmentation de l'activité décarboxylante des feuilles des lentilles carencées lorsque cette activité est rapportée à l'azote protéique.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) G. Brunel-Capelle, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1955.
(2) M. Goas, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Toulouse, 1959.
(3) *Voir* M. D. Thomas in *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 9, 1958, p. 37.
(4) D. R. Ergle et F. M. Eaton, *Plant Physiol.*, 26, 1951, p. 639.
(5) Solution nutritive complète ou carencée en soufre de Hoagland-Arnon.
(6) S. V. Eaton, *Bot. Gaz.*, 97, 1935, p. 68.
(7) M. D. Thomas, R. H. Hendricks et G. R. Hill, *Soil Sc.*, 70, 1950, p. 19.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le gynécée des Crucifères : septum et stigmates.* Note (*) de M. **Michel Guédès**, présentée par M. René Souèges.

Les lobes stigmatiques sont formés par la soudure de deux lobes unifaciaux (limités tout autour par la surface carpellaire externe) latéraux appartenant aux deux carpelles adjacents. Le lobe résultant est lui-même unifacial. Le septum est constitué de quatre excroissances des surfaces externes reployées des carpelles. Il correspond principalement à une hypertrophie du tissu conducteur intraovarien.

L'examen de gynécées virescents des *Brassica Napus* L., *Brassica oleracea* L., *Raphanus sativus* L. nous a montré (1) : — qu'il existe chez ces plantes *deux* carpelles latéraux; — que chacune des quatre rangées d'ovules correspond à une « dissection » particulière de la portion la plus distale de chaque marge carpellaire. Les téguments ovulaires sont partie intégrante de la paroi carpellaire, et se fondent à elle en cas de virescence; — que chaque « faisceau du replum » (2) correspond à la soudure des deux faisceaux pariétaux des marges carpellaires adjacentes; — que chaque faisceau placentaire inversé provient de la soudure des deux placentaires parallèles aux pariétaux mentionnés ci-dessus, *après reploiement de la marge carpellaire* le long d'une ligne située entre le pariétal et le placentaire, ce qui explique l'inversion du second et l'orientation normale du premier (*fig.* 1). Cette constatation est conforme aux hypothèses de Čelakovský (3) et de Puri (4).

Les placentaires sont à l'état normal insérés directement sur la stèle florale; tératologiquement, ils apparaissent comme des rameaux des pariétaux, l'ensemble correspondant à un faisceau latéral.

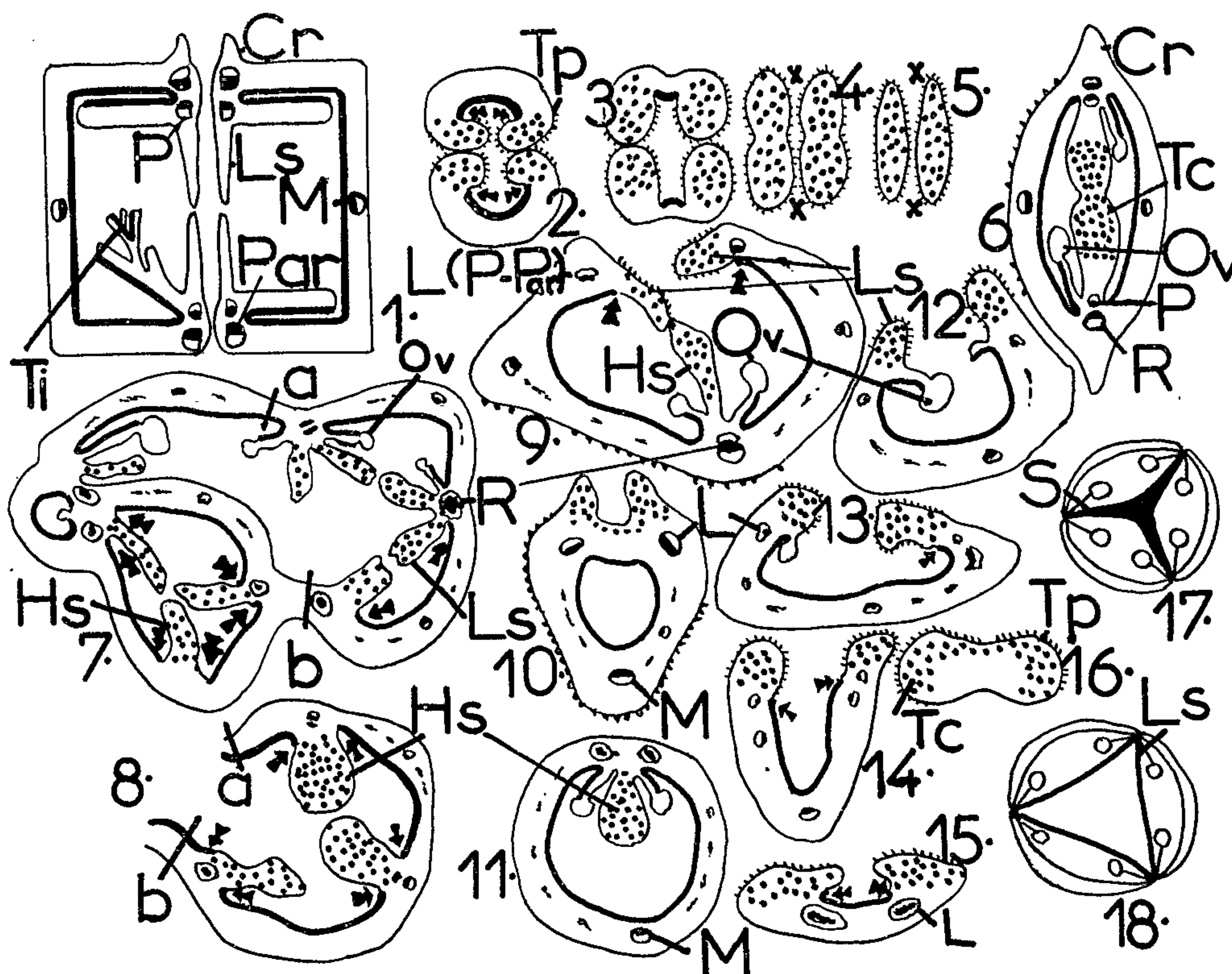
Les stigmates commissuraux correspondent, conformément à l'interprétation de Brown (5), à la soudure de deux lobes termino-latéraux de deux carpelles différents, dont la région surplombant le médian est réduite.

Nous avons proposé, d'autre part, d'interpréter le septum (fausse cloison) comme issu de la soudure de *quatre* lames, chacune étant fournie par la zone de reploiement de chaque marge carpellaire.

En outre, nous avons constaté chez le *Tulipa gesneriana* L. et le *Nigella Damascena* L. que le tissu conducteur se différencie sur la face *externe* (inférieure) du phyllome carpellaire (6).

L'étude d'échantillons du *Cheiranthus Cheiri* L. (variété horticole) présentant des fleurs à androcée transformé en carpelles [var. *gynantherus* DC. (7)] permet de préciser la position du tissu conducteur et l'interprétation du septum.

Tissu conducteur et stigmate. — Un carpelle ouvert et isolé, situé à la place de l'une des six étamines montre deux rangées *submarginales* d'ovules. En coupe, le tissu situé au-delà de l'insertion des ovules est



Cheiranthus cheiri L., gynécée.

Surface interne soulignée par un trait épais. Tissu conducteur et tissu lâche sous jacent en pointillé. Les flèches indiquent la limite de l'épiderme interne (limite des deux faces du carpelle), au-dessus de la zone ovulifère.

Cr., crête externe; H. s., hémi-septum (résultant de la soudure latérale de deux lames septales); L., faisceau latéral (correspondant à l'ensemble du pariétal et du placentaire, non individualisés dans la plupart des carpelles staminaux); L. s., lame septale, portée par la surface dorsale du carpelle; M., faisceau médian; Ov., ovule; P., faisceau placentaire; Par., faisceau pariétal; R., faisceau du replum, résultant de la soudure des deux pariétaux adjacents); T. i., tégument interne de l'ovule; T. c., tissu conducteur; T. p., tissu papilleux (papilles stigmatiques).

Fig. 1 : Schéma de l'organisation de l'ovaire. Un seul ovule est figuré. Les trois autres marges sont à l'état de *lame ovulaire*, non métamorphosée, *voir* (1). — Fig. 2 à 5 : Formation des lobes stigmatiques, commissuraux par fusion de deux lobes latéraux unifaciaux adjacents. Les croix indiquent la région médiane atrophiée de chaque carpelle. — Fig. 6 : Schéma de l'ovaire normal. — Fig. 7 et 8 : Ovaire polymère montrant deux lames septales par replum, et soudure de deux lames en un hémi-septum (*fig.* 8 : détail à un niveau supérieur de la région comprise entre *a* et *b*). — Fig. 9 : Gynécée bicarpellaire ouvert. Hémiseptum en bas, une lame septale lui est soudée en haut, l'autre libre. — Fig. 10 à 16 : Coupes de bas en haut dans un carpelle isolé. La figure 11 appartient à un carpelle différent dont les deux lames septales sont soudées à l'intérieur en un hémi-septum. Noter la réduction de la surface interne et la formation du stigmate unifacial, ici non totalement séparé en deux lobes. — Fig. 17 et 18 (d'après de Candolle) : Deux états tératologiques dans des gynécées triloculaires, clivage du septum en lames septales.

La surface externe de l'ovaire, hors des lames septales est couverte de poils unicellulaires à membrane épaisse, indiqués seulement en 6, 9 et 10, mais présents partout.

lâche près du carpelle et à parois cellulaires épaisses dans sa partie distale, donc analogue à celui du septum jeune de l'ovaire normal. Son épiderme est garni, surtout vers le haut de l'organe, de papilles stigmatiques unicellulaires. Les virescences ayant montré que la rangée d'ovules est la région la plus distale de la marge carpellaire, cette interprétation doit être retenue ici, et le tissu conducteur apparaît comme une excroissance de la surface *externe* du carpelle. L'épiderme de la surface interne est bien distinct (cellules plus allongées tangentiellement, à paroi lisse). Ceci permet de définir la ligne de contact entre surfaces interne et externe même dans la région supérieure dépourvue d'ovules (*fig.* 10 à 16).

On constate alors que la surface interne se restreint de plus en plus, l'extrémité de l'organe est devenue unifaciale, limitée tout autour par la surface externe. Plus haut encore, les papilles couvrent presque tout le pourtour, et le phyllome se divise en deux lobes stigmatiques unifaciaux.

Parfois, on trouve à la place d'une étamine un gynécée bicarpellé ([8]) réduit mais subnormal, on peut constater alors que chaque carpelle subit au sommet une évolution comparable à celle du carpelle isolé, mais chaque lobe stigmatique latéral unifacial se soude à son homologue de l'autre carpelle, formant un lobe unifacial commissural (*fig.* 2 à 5).

Chaque stigmate commissural ocrrespond donc à la soudure en un seul de deux *lobes unifaciaux* (limités par la surface carpellaire externe) latéraux appartenant à deux carpelles adjacents. On a vu ([6]) que chez le *Tulipa* les deux lames stigmatiques surmontant un carpelle sont également unifaciales.

Septum. — On sait ([9]) que celui-ci est, à l'état jeune, constitué dans sa plus grande partie d'un tissu conducteur central relié à chaque replum pour un tissu lâche, et issu de la prolifération du sous-épiderme. D'autre part ([10]) il apparaît par confluence de deux lames issues de chaque replum. Un étranglement marque la zone de soudure de celles-ci (*fig.* 6).

La consistence de l'excroissance de la surface externe mentionnée ci-dessus (tissu conducteur distal et tissu lâche proximal) est tout à fait analogue à celle du septum. Chaque marge en portant une, on peut pressentir une origine quadruple du septum d'un gynécée bicarpellé.

Effectivement, dans certains cas, plusieurs carpelles se soudent en un gynécée polymère entourant l'ovaire normal (qui peut disparaître), comme cela a déjà été décrit ([11]). On trouve alors des replums portant deux lames septales (*fig.* 7 à 9), comme nous le postulions précédemment, qui peuvent se souder plus haut en une seule (*fig.* 8). Cette dernière correspond à la lame produite par un replum à l'état normal.

Dans des gynécées tricarpellaires du *Cheiranthus cheiri* L., on a décrit ([12]) une scission longitudinale du septum (*fig.* 17 à 18) en deux lamelles, qui doivent correspondre à la séparation des deux lames septales parallèles, en accord avec notre interprétation.

Conclusion. — La surface externe du carpelle porte les papilles stigmatiques, les lobes commissuraux sont unifaciaux, provenant de la soudure de deux lobes eux-mêmes unifaciaux. La portion reployée du carpelle émet tout le long de la marge une excroissance de tissu conducteur. Les quatre lames ainsi formées se soudent pour donner naissance au septum, persistant jusque dans le fruit mûr. Ce septum est en somme principalement un état très spécial du tissu conducteur intraovarien hypertrophié et persistant.

Extérieurement, au niveau de chaque replum, on trouve dans le fruit du *Cheiranthus* une crête, qui a aussi la valeur d'une hypertrophie de la surface externe. Elle peut d'ailleurs être stigmatifère. C'est en somme l'homologue externe d'un couple de lames septales (*fig.* 1 et 6).

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) M. Guédès, en préparation; M. Guédès et P. Dupuy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2168; P. Dupuy et M. Guédès, *Ibid.*, 258, 1964, p. 1616.

(2) A. Arber, *New Phytol.*, 30, 1931, p. 11.

(3) L. J. Čelakovský, *Oest. Bot. Z.*, 52, 1902, p. 89.

(4) V. Puri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, B, 15, 1945, p. 74.

(5) R. Brown, *Miscellaneous Botanical Works*, 1, Londres, Ray Society, 1866, p. 555.

(6) M. Guédès, *Rev. gén. Bot.* (sous presse), et en préparation.

(7) A. P. de Candolle, *Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis*, 1, Paris, 1824.

(8) Il s'agit vraisemblablement de cas de déboublement d'un primordium. Il apparaît alors deux carpelles en place d'*une* étamine.

(9) G. Capus, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 7, 1878, p. 209.

(10) J. B. Payer, *Traité d'Organogénie comparée de la fleur*, Paris, 1857, p. 213.

(11) P. Duchartre, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 5e série, 13, 1870, p. 315.

(12) A. P. et Alph. de Candolle, *Nouv. Mém. Soc. Helv. Sc. nat.*, 5, 1841, p. 1. D. A. Godron, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 5e série, 2, 1864, p. 281.

(11, *rue Edgar Quinet, Tours, Indre-et-Loire.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Aspects infantiles tardifs de la croissance du crâne humain.* Note (*) de Mme **Nicole Heintz**, présentée par M. Jean Piveteau.

Dans l'ensemble, ce qui distingue le crâne de l'Homme de celui des *Pongidæ*, c'est une simple différence dans le rapport des vitesses de croissance de ses divers segments.

L'élargissement de la voûte crânienne, essentiel dans la céphalisation, est le fait d'un maintien prolongé, dans le genre *Homo*, du rythme de croissance infantile commun à tous les *Hominoidea* jusqu'à la fin de la petite enfance.

La croissance postnatale du crâne des *Hominoidea* a été étudiée, à partir d'un grand nombre de *Pongidæ* et d'hommes de tous âges, appartenant à des populations très diverses.

Les mesures crâniennes classiques pouvant présenter des différences de *relations*, significatives dans l'anthropogenèse, ont été associées deux à deux sur des graphiques. Ces figures représentent, de façon objective, la croissance relative des composantes crâniennes à travers l'ontogenèse. La variabilité des espèces, le mode de croissance, les facteurs de différenciation s'y inscrivent directement. Il n'a été fait appel à aucune autre transformation mathématique que l'emploi occasionnel des coordonnées logarithmiques, pour clarifier les courbes.

Il est apparu que des processus de croissance différentielle très tardifs sont seuls responsables de certaines différences morphologiques très importantes entre l'Homme et les grands singes.

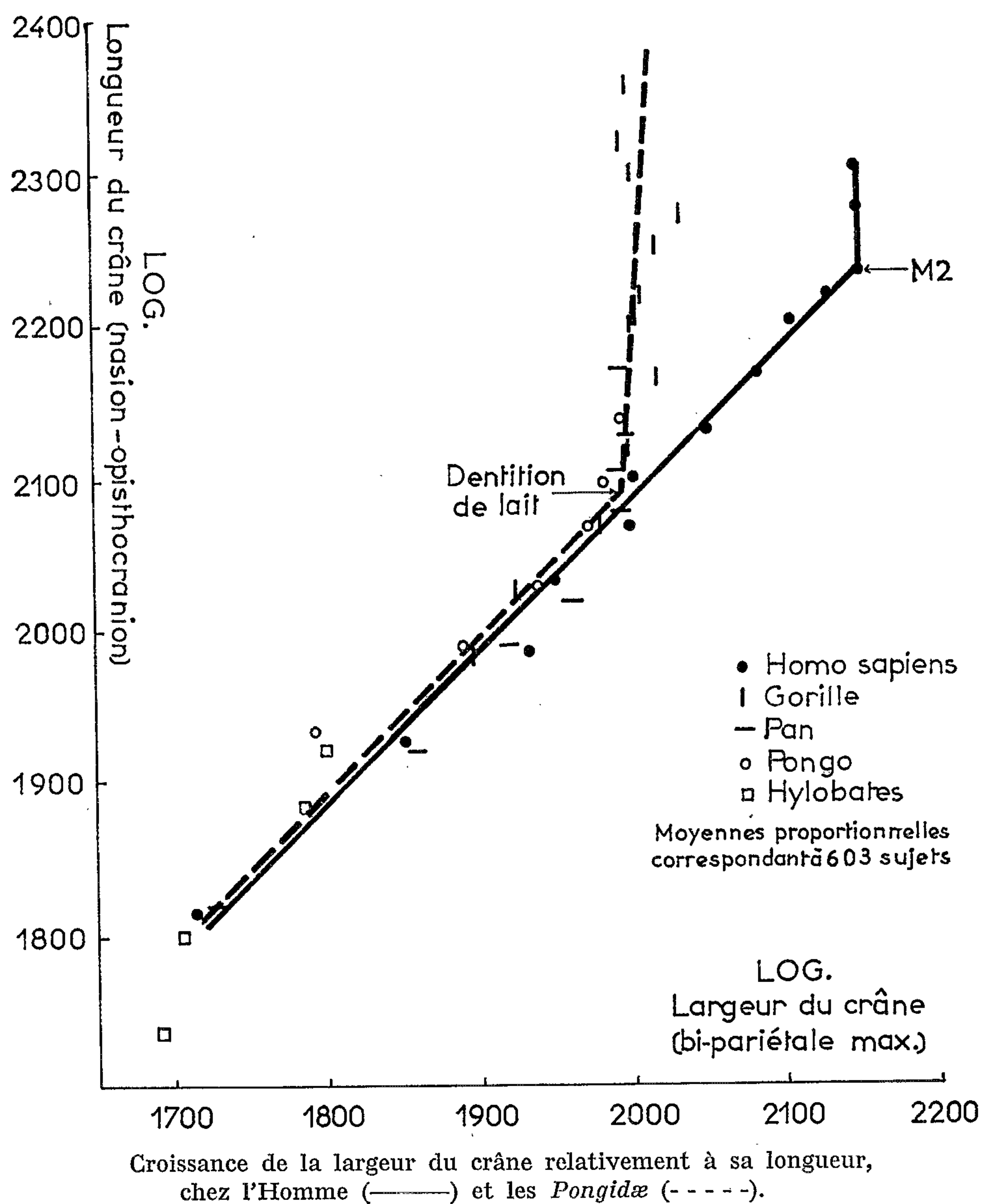
Il est bien connu que l'hétérochronie de croissance, sous des formes variées, est un facteur évolutif important. Cependant, d'une part, on la croit généralement assez précoce, le plus souvent prénatale, d'autre part, certains de ses aspects, tel le maintien prolongé de caractères fœtaux ou infantiles, dans la genèse de l'Homme, ne sont pas admis par tous les chercheurs.

Or, il est absolument net, d'après l'étude de nos spécimens que, dans certains cas (et non dans tous), la différenciation entre les *Hominidæ* et les *Pongidæ* est obtenue par la prolongation chez l'Homme, du rythme de croissance infantile commun à tous les *Hominoidea*.

La rupture de ce rythme se traduit par une inflexion très brusque des lignes de croissance. Cette rupture a lieu, chez l'Homme, à un stade biologique plus avancé que chez les singes, c'est-à-dire à un stade dentaire plus tardif. Il s'agit donc d'un véritable processus évolutif, agissant à un stade avancé de la croissance.

Cet aspect de l'ontogenèse comparée n'a aucun caractère général. En fait, il se présente seulement lorsqu'on considère la croissance des largeurs crâniennes par rapport à la longueur du crâne (*figure*), ou aux dimensions de sa base.

Dans ce cas précis, le mécanisme génétique qui bloque l'élargissement relatif de la voûte se déclenche, chez l'Homme, à un stade biologique plus tardif que chez les singes. La brachycéphalisation spécifique du genre *Homo*, facteur majeur de céphalisation, est donc un caractère dû uniquement à une « infantilisation » de son mode de croissance.



Croissance de la largeur du crâne relativement à sa longueur, chez l'Homme (———) et les *Pongidæ* (- - - - -).

Répétons qu'il s'agit là d'un cas particulier qui ne s'applique qu'aux relations crâniennes citées. Pour d'autres relations, des processus de récapitulation, ou d'autres modalités d'hétérochronie, ont apparu.

Il ne faut pas confondre cette « infantilisation » réelle avec un aspect identique souvent assumé par les lignes de croissance : après un tronçon

infantile commun à tous les Primates supérieurs étudiés, il y a la même brusque rupture de pente, qui se trouve décalée, chez certaines espèces, vers un stade morphologique ultérieur. Cependant, la courbe s'infléchit au même âge dentaire, dans un cas comme dans l'autre, c'est-à-dire au même stade de maturation biologique. Il ne s'agit pas du tout du phénomène décrit plus haut sous le nom « d'infantilisation ».

Une telle rupture sépare souvent les *Hylobatinæ* des *Ponginæ*. Elle relève généralement de cette fausse image et ne signifie aucunement que les *Ponginæ* sont, pour la relation considérée, « infantilisés » par rapport aux *Hylobatinæ*. Pour cette même raison, de tels schémas ne peuvent justifier la création d'une famille à part pour les *Hylobatinæ*.

Notons enfin que le phénomène décrit sous le nom « d'infantilisation » diffère de la « néoténie » de Bolk en ce sens qu'il s'agit d'un maintien du *rythme de croissance* infantile et non d'un maintien de *caractères* infantiles, dans l'espèce humaine.

Ce simple décalage du temps d'action des gènes (ou des décharges hormonales commandées par eux), est probablement un agent évolutif beaucoup plus fréquent que les mutations qualitatives brutales. Certains aspects de la diversité morphologique des populations humaines peuvent être le fait de processus similaires de croissance différentielle.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

PHYSIOLOGIE. — *Potentiels électriques du foie de Rat* in situ. *Effets de l'asphyxie.* Note (*) de MM. **Édouard Coraboeuf**, **Paul M. Beigelman** (1) et Mlle **Denise Breton**, transmise par M. Alfred Fessard.

Les valeurs maximales des potentiels hépatiques enregistrés chez le Rat *in situ* sont comprises normalement entre 50 et 60 mV. Elles s'avèrent extrêmement sensibles à l'asphyxie. Elles diminuent souvent de 20 mV en moins de 10 mn. L'intoxication préalable de l'animal par le tétrachlorure de carbone conduit également à des perturbations de schématisation plus complexe.

Technique. — L'animal (120-170 g) est anesthésié à l'éthylcarbamate, le foie mis a nu par incision abdominale transversale bilatérale, un lobe hépatique est immobilisé par un support en « plexiglass ». Un anneau en matière plastique, posé sur ce lobe, permet le maintien d'une couche de liquide physiologique (Tyrode) au-dessus de la surface tissulaire. Les microélectrodes (résistance : 10 à 30 MΩ) pénètrent dans le tissu grâce à un mouvement de descente continu (6 μ/s). La résistance de l'électrode est éprouvée au cours de la pénétration. Elle subit des augmentations irrégulières dues à la traversée des diverses structures hépatiques. Ces variations (augmentations comprises ordinairement entre 2 à 3 et 60 MΩ) n'influent pratiquement pas sur la valeur des potentiels enregistrés (le courant grille de l'étage d'entrée à charge cathodique étant d'environ 10^{-12} A).

Résultats. — Les potentiels obtenus sur le tissu normal se caractérisent par de brusques déflexions (*fig.* 1) indiquant une négativation de la pointe de l'électrode. Ces potentiels se maintiennent à une valeur à peu près constante pendant quelques secondes. Les tracés présentent un aspect crénelé qui peut correspondre à la traversée successive de diverses structures polarisées, par exemple à la pénétration d'un certain nombre de couches cellulaires. Les potentiels obtenus n'ont pas tous la même valeur.

Toutefois, les valeurs *maximales* obtenues au cours d'une pénétration sont assez constantes. Elles sont le plus souvent comprises entre 50 et 60 mV, et ne sont jamais supérieures à 65 mV dans nos conditions expérimentales. On peut supposer qu'elles représentent la valeur la plus proche des potentiels réels. La figure 2 groupe les valeurs maximales obtenues dans quatre expériences où l'animal nous a semblé être en excellent état. Nous n'avons pas, dans ces cas, enregistré de diminution notable de la valeur maximale au cours de 3 h d'anesthésie. Dans d'autres cas au contraire, les valeurs maximales baissent progressivement au cours du temps. Elles sont également très sensibles aux lésions mécaniques du foie qui peuvent survenir lors des manipulations. Elles varient quelque peu d'un point à l'autre du tissu, peut-être pour cette raison.

L'asphyxie a été réalisée, soit par clampage de la trachée (*fig.* 2), soit par injection de curare (*fig.* 1). Dans quelques cas, aussitôt après le clampage ou l'injection, des potentiels un peu supérieurs aux valeurs normales ont pu être enregistrés; puis une chute extrêmement rapide apparaît, qui se manifeste dès les premières minutes.

L'injection de doses de tétrachlorure de carbone capables de produire des perturbations marquées du fonctionnement hépatique ([4]) conduit au

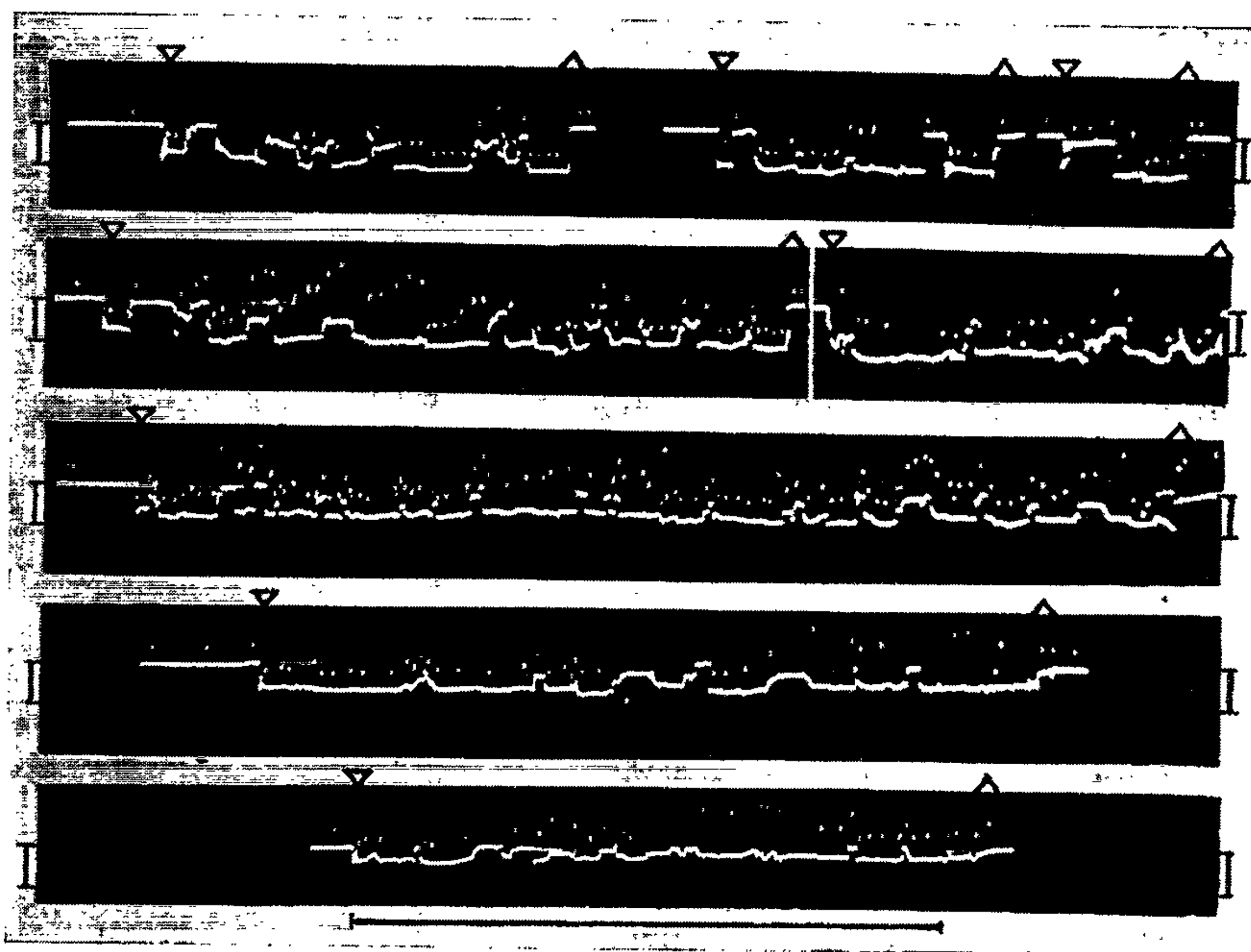


Fig. 1. — Potentiels enregistrés au cours de descentes (6 μ/s) d'une microélectrode dans le foie *in situ* de Rat. Triangles, pointe en bas : début des descentes progressives; triangles, pointe en haut : retrait rapide de l'électrode.

Tracés 1 et 2 : respiration normale. L'interruption du tracé 2 correspond à une injection de curare. Tracé 3 : arrêt de la respiration depuis 4 mn; tracé 4 : depuis 10 mn; tracé 5 : depuis 40 mn.

La hauteur (en millivolts) des points blancs au-dessus des tracés indique, à chaque instant, la valeur en mégohms de la résistance de pointe de la microélectrode.

Échelles : traits verticaux : 50 mV; trait horizontal : 2 mn.

développement d'une coloration anormale du foie (zones de coloration grise, ou aspect tacheté). Les valeurs des potentiels enregistrés dans le cas de foies décolorés ont été le plus souvent inférieures à la valeur normale (20 à 35 mV). Dans le cas des foies tachetés, les valeurs ont parfois été, sur le même animal, soit pratiquement normales (45 à 55 mV), soit (sur des profondeurs de 100 à 200 μ) pratiquement nulles.

Il semble que les potentiels hépatiques enregistrés correspondent à des potentiels transmembranaires. La durée des potentiels considérés comme stables (sans ressaut pouvant suggérer la brusque traversée de deux mem-

branes cellulaires accolées, comme dans le cas de cellules contiguës) correspond en effet fréquemment (*fig.* 1), compte tenu de la vitesse de pénétration de l'électrode, à une distance de 25 à 75 μ (le plus souvent 45 à 60 μ), ce qui semble compatible avec la traversée des cellules hépatiques. Il n'est pas exclu toutefois, du fait de la complexité structurale et fonctionnelle du foie, que certaines des polarisations observées apparaissent, par exemple, entre les deux faces extracellulaires de couches cellulaires continues.

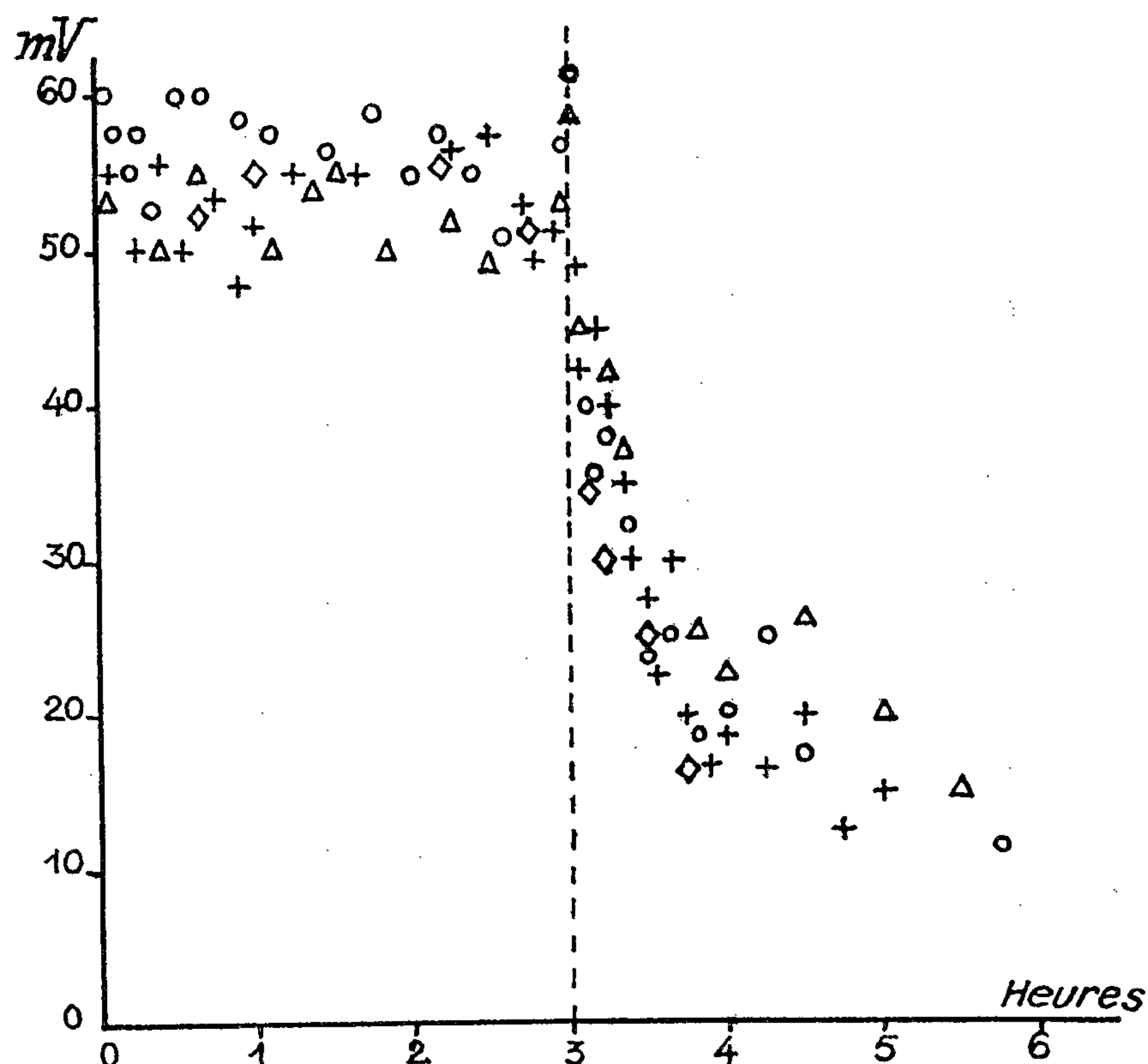


Fig. 2. — Potentiels hépatiques. Rat, foie *in situ*. Valeurs *maximales* obtenues au cours de séries de pénétrations de 2 mn chacune, chez quatre animaux. Les valeurs normales obtenues pendant les trois premières heures sont indiquées dans la partie gauche du graphique, jusqu'à la ligne verticale tiretée marquant le début de l'asphyxie; les valeurs observées en anoxie pendant les 3 h suivantes sont reportées à droite de cette ligne.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) En congé sabbatique. Department of Medicine, University of Southern California Los Angeles, U. S. A.

(2) P. M. Beigelman, E. Coraboeuf et P. Guilbault, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 231.

(3) J. Limberger, *Z. Krebsforschung*, 65, 1963, p. 590.

(4) M. C. Schotz et R. O. Recknagel, *Biochem. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 151.

(*Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

PHYSIOLOGIE. — *Inflammation expérimentale au cours de la régénération hépatique chez le Rat.* Note (*) de MM. **Georges de Saint-Blanquat** et **Roger Derache**, transmise par M. Albert Vandel.

La réponse inflammatoire chez le rat hépactectomisé et traité par voie sous-cutanée avec de l'essence de térébenthine est très augmentée immédiatement après l'hépatectomie. Au cours du processus actif de réparation tissulaire on observe par contre une diminution de la réaction inflammatoire.

L'hypertrophie compensatrice qui suit l'hépatectomie chez le Rat est un processus physiologique connu depuis longtemps et la découverte d'un stimulus premier de la régénération serait d'une importance capitale pour aborder certains problèmes de biologie cellulaire comme la croissance et la division cellulaire, ou de pathologie comme le processus cancéreux.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher quel était, sur un animal hépatectomisé et en régénération hépatique, l'effet de l'existence d'un foyer inflammatoire à évolution rapide ou lente, ce foyer pouvant être éloigné (abcès inflammatoire sous-cutané à l'essence de térébenthine) ou proche (intrahépagique). Mais auparavant il nous fallait explorer chez le même animal en régénération quelles étaient les possibilités de réaction inflammatoire de l'organisme. C'est ce travail que nous présentons ici.

Méthodes. — Nous avons utilisé des rats Wistar W. A. G., d'un poids moyen de 180 g et répartis en cinq lots; chaque rat est hépatectomisé selon la technique de Higgins et Anderson ([1]); à chacun des lots, nous injectons respectivement 24 h, 3, 6, 10 et 15 jours après l'opération, 0,25 ml d'essence de térébenthine sous la peau du dos selon la technique de Bazin et Delaunay ([2]). Le lot de rats témoins est porteur d'un foyer inflammatoire mais n'a pas subi d'hépatectomie; chaque lot traité ou témoin comporte 15 rats.

Les rats sont sacrifiés 14 jours après l'injection de l'essence de térébenthine; on prélève immédiatement les granulomes formés et après avoir réuni les granulomes des rats d'un même lot, on les divise en deux fractions : sur la première fraction nous avons dosé l'eau par dessiccation à l'étuve; sur la seconde nous avons déterminé les mucopolysaccharides par le dosage de l'hexosamine suivant la technique de Elson et Morgan ([3]), modifiée par Immers et Vasseur ([4]) et Blix ([5]), par le dosage de l'acide hexuronique selon la technique de Tollens ([6]) et par le dosage de l'acide N-acétylneuraminique suivant la technique de Svennerholm ([7]). Pour cela, le tissu granulomateux est traité par du tampon phosphate 0,1 M après broyage; on centrifuge; on obtient un culot qu'on déshydrate par l'acétone et qu'on délipide par l'éther, et un surnageant. Culots et extraits phosphatés sont soumis à une digestion pancréatique, puis dialysés et

enfin lyophilisés. Sur les deux fractions ainsi obtenues, on détermine les mucopolysaccharides totaux (MP totaux), les mucopolysaccharides avec acide hexuronique (MP acide hexuronique) et mucopolysaccharides avec acide N-acétylneuraminique (MP neur.) selon les techniques désignées ci-dessus.

Résultats. — On peut voir sur le tableau ci-dessous que le poids frais ou sec d'un granulome est plus important chez les rats qui ont reçu l'essence de térébenthine dans les 24 h qui suivent l'hépatectomie; par contre 3 jours, après l'hépatectomie on observe une forte diminution par rapport aux animaux témoins, ce poids s'élevant lentement au cours des jours suivants. On retrouve les mêmes résultats lors du dosage des MP totaux; dans les premiers jours qui suivent l'hépatectomie la concentration en MP totaux des granulomes est nettement plus forte chez les rats hépatectomisés que chez les rats témoins. Mais on peut voir que les MP avec acide hexuronique et acide N-acétylneuraminique sont à une concentration plus faible chez les rats hépatectomisés.

Évolution des constituants du granulome à l'essence de térébenthine au cours de la régénération hépatique.

		Période de régénération.				
Constituants.	Témoin.	24 h.	3 jours.	6 jours.	10 jours.	15 jours.
Poids frais du granulome (*)...	368,4	531,1	227,0	244,5	268,4	281,5
Poids sec du granulome (*).....	26,4	51,8	20,5	21,8	23,6	36,4
Teneur en eau (%)...........	86	84	84	84	86	85
MP totaux (**)................	23,9	42,5	33,5	21,5	24,9	10,9
» sol. tampon (**)...........	16,0	20,4	21,4	16,6	11,5	7,4
» insol. tampon.............	7,9	22,1	12,1	4,9	13,4	3,5
MP ac. hexur. (***)............	2,5	1,5	2,1	0,16	1,2	1,9
» sol. tampon...............	2,2	1,1	1,5	0,02	0,8	1,6
» insol. tampon.............	0,3	0,4	0,6	0,14	0,4	0,3
MP neur. (****)...............	2,3	1,4	1,5	1,8	2,1	2,0
» sol. tampon...............	1,8	0,6	0,8	1,6	1,0	1,7
» insol. tampon.............	0,5	0,8	0,7	0,2	1,1	0,3

(*) En milligrammes.
(**) En milligrammes de glucosamine par gramme de tissu sec délipidé.
(***) En milligrammes d'acide glycuronique par gramme de tissu sec délipidé.
(****) En milligrammes d'acide N-acéthylneuramique par gramme de tissu sec délipidé.

Discussion et conclusion. — Nos résultats montrent que dans les 24 h qui suivent l'hépatectomie, on observe une forte poussée de la réaction inflammatoire; ce fait pourrait traduire une réaction de défense générale de l'organisme, réaction qui a lieu immédiatement après l'ablation du foie. Par contre, la réaction est ensuite nettement diminuée et il est remarquable de constater que cette diminution correspond à la phase active dans le foie de la multiplication cellulaire. Le tissu hépatique semble

intervenir dans la synthèse de l'hexosamine, de l'acide glycuronique et de l'acide N-acétylneuraminique du granulome puisque la concentration de ces corps est à un taux inférieur au cours de la régénération.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) G. M. Higgins et R. M. Anderson, *Arch. Pathol.*, 12, 1931, p. 186.
(2) S. Bazin et A. Delaunay, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 410.
(3) L. A. Elson et W. T. J. Morgan, *Biochem. J.*, 27, 1933, p. 1824.
(4) J. Immers et E. Vasseur, *Acta chem. Scand.*, 6, 1952, p. 363.
(5) G. Blix, *Acta chem. Scand.*, 2, 1948, p. 467.
(6) B. Tollens, *Ber.*, 41, 1908, p. 1788.
(7) L. Svennerholm, *Acta chem. Scand.*, 12, 1958, p. 547.

(*Institut de Physiologie, Faculté des Sciences, 84, Grand'rue Saint-Michel, Toulouse.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Étude électromyographique du réflexe vestibulo-oculaire chez le Chat normal.* Note (*) de M. **François Michel**, présentée par M. Robert Courrier.

Les mouvements brusques de la tête sont automatiquement compensés par des mouvements inverses des globes oculaires grâce à un réflexe à point de départ labyrinthique. Ce réflexe, dit vestibulo-oculaire, a jusqu'ici été étudié sur des préparations anesthésiées, décérébrées ou « encéphale isolé » [(1), (2), (3)].

L'enregistrement de l'activité électrique des muscles extrinsèques oculaires par l'intermédiaire d'électrodes implantées à demeure (4) permet d'étudier ce réflexe chez un animal normal (éveillé ou endormi) en utilisant le stimulus naturel du déplacement de la tête.

Chez cinq chats adultes des électrodes bipolaires (fil nickrome de 0,5 mm de diamètre, isolé sauf à la pointe sur 1 mm environ) ont été implantées dans les muscles droits et obliques et dans le muscle releveur de la paupière supérieure, puis fixées au sinus frontal par de la résine acrylique.

On enregistrait en outre l'E. E. G. du cortex occipital, l'E. M. G. des muscles cervicaux postérieurs, l'E. O. G. (variations du champ de potentiel du dipôle cornéo-rétinien). Les mouvements de la tête étaient commandés manuellement par une barre fixée sur le crâne par de la résine acrylique.

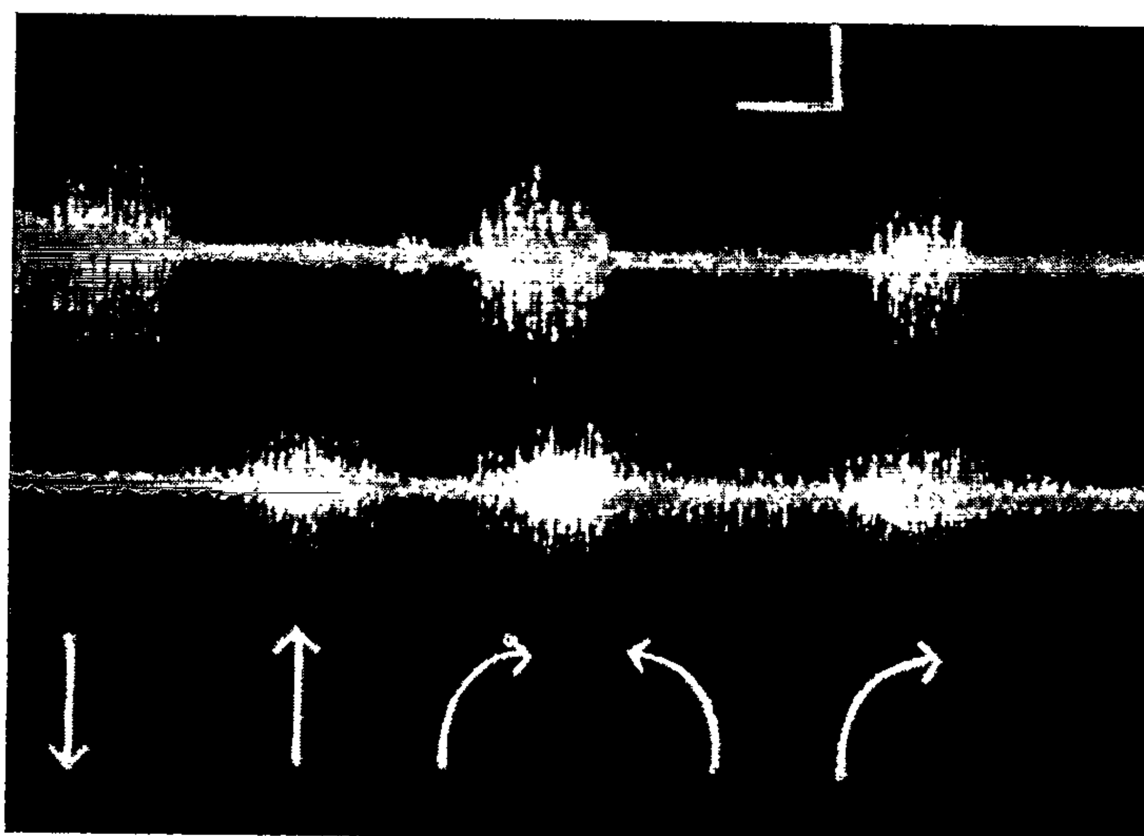
Une rotation de la tête amenant le nez à la gauche du chat entraîne une contraction réflexe du droit interne et de l'oblique inférieur de l'œil gauche, des droits externes, supérieur, inférieur et de l'oblique supérieur de l'œil droit. L'arrêt brusque de cette rotation ou une rotation inverse amenant le nez à la droite du chat induisent une réponse inverse. Une rotation autour d'un axe bitemporal abaissant le nez entraîne une contraction des droits supérieurs et des obliques inférieurs des deux yeux. L'arrêt brusque de cette rotation ou une rotation inverse élevant le nez induisent une contraction des droits inférieurs et des obliques supérieurs des deux yeux. Une rotation horaire abaissant l'œil gauche entraîne une contraction du droit supérieur et de l'oblique supérieur de l'œil gauche, du droit inférieur et de l'oblique inférieur de l'œil droit. L'arrêt brusque de cette rotation ou une rotation inverse antihoraire élevant l'œil gauche entraînent une réponse inverse.

Cette contraction réflexe dure autant que dure l'accélération linéaire, son intensité est fonction de cette accélération : par recrutement de nouvelles unités motrices et par accélération de la fréquence de décharge unitaire.

Lorsque la pointe de l'électrode est suffisamment fine, on peut n'enregistrer qu'une seule unité motrice et graduer sa fréquence de décharge par variations de l'accélération.

La latence de la réponse musculaire évoquée par un choc sur la barre suffisant pour déplacer la tête (choc qui déclenche le balayage de l'oscilloscope dans nos conditions expérimentales) est de 3,5 ms en moyenne. Cette réponse a pu être obtenue à un intervalle entre deux chocs aussi court que 20 ms mais cet intervalle pourrait sans doute être moindre avec une technique mécanique de stimulation.

Le réflexe vestibulo-oculaire peut être mis en évidence pendant l'éveil, le sommeil avec électrocorticogramme lent, le sommeil avec électrocorticogramme plat et rapide, enfin pendant une anesthésie légère. Il s'obtient aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, que l'animal ait les yeux ouverts ou fermés.



Ligne supérieure : droit supérieur gauche. Ligne inférieure : oblique supérieur gauche. Les flèches montrent la direction des mouvements imposés à la tête. Calibrage : 200 ms et 300 μV.

Lors d'un abaissement ou d'une élévation du nez les deux muscles sont antagonistes. Lors d'une rotation horaire avec abaissement du nez ils sont agonistes. Lors d'une rotation antihoraire avec élévation du nez (4e mouvement) l'activité de l'oblique supérieur est minimale.

Après section bilatérale de la huitième paire ou après destruction du labyrinthe osseux, le réflexe n'est plus obtenu.

La latence entre le moment de l'impact sur la barre et la réponse musculaire évoquée est plus longue que celle observée dans les préparations aiguës entre la stimulation électrique du nerf vestibulaire et la réponse dans le nerf oculo-moteur (seulement 2,5 ms environ) ([5]). Mais dans nos conditions expérimentales, il faut compter en plus l'inertie du dispositif de mobilisation de la tête, l'inertie du récepteur vestibulaire, enfin le délai de la jonction neuro-musculaire.

Lors du comportement d'exploration normal, les mouvements d'accélération et de décélération de la tête n'ont pas lieu en général dans une

seule dimension de l'espace et induisent une activité continue et modulée qui est plus complexe que celle montrée sur la figure, laquelle est la réponse à un stimulus rythmique relativement artificiel.

Le même muscle au cours de certains mouvements complexes imposés manifeste une activité qui est la résultante d'excitations et d'inhibitions. Ainsi la contraction réflexe de l'oblique supérieur gauche en réponse à une rotation horaire peut être exagérée si au même moment le nez est relevé vers la droite, et au contraire diminuée ou même abolie si le nez est abaissé vers la gauche. Cette contraction réflexe est donc maximale si l'on essaye de déplacer par un mouvement de la tête l'axe de fixation en haut, à droite et avec une rotation horaire, mouvement qui induit un courant de l'endolymphe ampullofuge dans les canaux semi-circulaires gauches, ampullopète dans les canaux semi-circulaires droits.

La présente Note propose une méthode d'étude du réflexe vestibulo-oculaire et incite à tenir compte du rôle éventuel de ce réflexe au cours de toute analyse de l'exploration visuelle.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) R. LORENTE DE NO, *Arch. Neurol. Psychiatr.*, 30, 1933, p. 244-291.
(2) J. SZENTOGOTAI, *J. Neurophysiol.*, 13, 1950, p. 395-407.
(3) G. REID, *J. Physiol.*, 110, 1949, p. 217-225.
(4) F. MICHEL, A. RECHTSCHAFFEN et P. VIMONT, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 106.
(5) S. DUMONT-TYC et P. DELL, *J. Physiologie* (Paris), 53, 1961, p. 316-317.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences*, 1, *rue Raulin, Lyon*, 7e.)

RADIOLOGIE. — *Dosage non destructif de la composante minérale du tissu osseux par densitométrie radiographique.* Note (*) de M. **Willy Mouvet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'auteur propose une méthode de dosage non destructif de la composante minérale du tissu osseux applicable en radiodiagnostic. Il suggère un moyen de dresser, par densitométrie, la courbe d'absorption dans un matériau de référence (aluminium) du faisceau de rayons X employé. Il peut alors, à partir de cette courbe, résoudre les problèmes posés par le polychromatisme du rayonnement et par la diffusion des matériaux irradiés.

Le dosage de la composante minérale cristalline du tissu osseux (apatite) par absorption d'un faisceau de rayons X implique une solution aux problèmes posés par :

— le polychromatisme du faisceau de rayons X employé et, corollairement, les répartitions spectrales différentes des intensités totales transmises respectivement par le matériau biologique et par le matériau de référence au moyen duquel la mesure est effectuée, pour des énergies incidentes identiques;

— le type de réponse du détecteur utilisé (non-linéarité sensitométrique de l'émulsion photographique);

— l'existence d'une matrice organique dans les mailles de laquelle est inclue la composante minérale à doser et la présence autour de l'os de « tissus mous » dont l'importance, par rapport à la composante minérale varie considérablement;

— l'hétérogénéité de ces structures;

— l'existence d'un rayonnement diffusé dont l'intensité varie avec la composition, la forme et le volume des matériaux irradiés.

Nous proposons la solution suivante à ces différents problèmes.

1. Le rayonnement utilisé au radiodiagnostic étant nécessairement polychromatique, le dosage d'un matériau biologique B par comparaison de l'absorption d'un faisceau de rayons X traversant, d'une part ce matériau et, d'autre part, un matériau de référence sous la forme d'un pénétramètre à échelons en aluminium, présuppose puisque le coefficient d'absorption de ces matériaux est fonction de la longueur d'onde, une répartition spectrale semblable des intensités totales transmises. C'est, en effet, la condition *sine qua non* pour qu'il y ait proportionnalité entre les épaisseurs du matériau à doser et celles du matériau de référence.

Les deux matériaux étant de composition différente, des répartitions spectrales semblables des intensités totales transmises ne peuvent, par conséquent, être obtenues que pour des valeurs différentes de ces intensités totales.

Définissons :

1° I_B et I_{Al}, deux intensités totales transmises respectivement par le matériau biologique étudié et par une épaisseur x_{Al} du pénétramètre, qui, tout en ayant des répartitions spectrales différentes, sont égales.

2° a_{Al}, a_m et a_{ap}, trois grandeurs telles que multipliées par λ^3 (longueur d'onde), elles représentent les coefficients linéaires d'absorption photoélectrique, respectivement de l'aluminium, des « tissus mous » et de la composante minérale de l'os.

3° b_{Al}, b_m et b_{ap}, les coefficients de diffusion de ces matériaux dont nous négligeons la faible variation avec la longueur d'onde.

4° x_B, l'épaisseur totale du matériau biologique dans la zone étudiée, formée de deux couches respectivement d'épaisseurs x_m et x_{ap} de « tissus mous » et d'apatite cristalline ($x_B = x_m + x_{ap}$).

En appelant $I_0(\lambda)$ l'intensité spectrale incidente pour la longueur d'onde λ, l'expression de l'intensité totale I_B transmise par le matériau biologique est

$$(1) \qquad I_B = e^{-[b_m(x_B - x_{ap}) + b_{ap}x_{ap}]} \int_\lambda I_0(\lambda)\, e^{-[a_m(x_B - x_{ap}) + a_{ap}x_{ap}]\lambda^3} d\lambda.$$

Soit

$$(2) \qquad I'_{Al} = e^{-b_{Al}x'_{Al}} \int_\lambda I_0(\lambda)\, e^{-a_{Al}x'_{Al}\lambda^3} d\lambda$$

l'intensité totale transmise par l'épaisseur x'_{Al} du pénétramètre ayant une répartition spectrale semblable à celle de I_B : mais $I'_{Al} \neq I_B$.

La similitude des répartitions spectrales signifie que $I'_{Al}(\lambda) = k\, I_B(\lambda)$, c'est-à-dire

$$(3) \qquad a_{Al}x'_{Al} = a_m(x_B - x_{ap}) + a_{ap}x_{ap}.$$

En exprimant I'_{Al} en fonction de I_B on a

$$(4) \qquad \ln I'_{Al} = \ln I_B - b_{Al}x'_{Al} + b_m(x_B - x_{ap}) + b_{ap}x_{ap}.$$

L'introduction dans la relation (3) d'une valeur x_{ap} permet de tirer une valeur x'_{Al} qui, introduite dans la relation (4) en même temps que la valeur x_{ap}, doit satisfaire à l'égalité *si la valeur choisie pour x_{ap} est la valeur recherchée.*

Les relations (3) et (4) permettent donc par itérations d'obtenir la valeur de l'épaisseur d'apatite contenue dans le matériau étudié.

2. La courbe d'absorption du faisceau de rayons X polychromatique dans l'aluminium, $\ln I_{Al} = f(x_{Al})$ doit être connue pour que l'application de notre méthode soit possible.

Or, l'analyse densitométrique du cliché du pénétramètre fournit la courbe D (densité du noircissement) $= f(x_{Al})$, qui est en fait l'intégration de la fonction recherchée, $\ln I_{Al} = f(x_{Al})$ et de la fonction caractéristique $D = f(\ln I_{Al})$ de l'émulsion photosensible dans les conditions de son traitement.

La dissociation de ces deux fonctions est obtenue par l'utilisation de deux pénétramètres A et B identiques.

Les deux pénétramètres sont soumis simultanément à l'irradiation d'intensité totale I_0; cette irradiation est ensuite répétée au niveau du pénétramètre B, les autres plages du cliché étant soustraites à son effet.

La différence des épaisseurs des deux pénétramètres pour lesquelles un même noircissement est obtenu à l'analyse densitométrique correspond à la couche de demi-absorption (C. D. A.). La courbe d'absorption dans l'aluminium du faisceau de rayons X employé peut alors être obtenue en disposant les C. D. A. successives en ordonnée et l'épaisseur d'aluminium en abscisse.

3. Le principe de cette détermination quantitative implique que le rayonnement secondaire issu des matériaux voisins de la zone analysée qui contribue au noircissement de celle-ci soit mesurée. Nous réalisons cette mesure en superposant au matériau biologique un réseau constitué de barreaux de plomb de section rectangulaire ou carrée dont l'épaisseur est suffisante pour arrêter le faisceau incident, ces barreaux étant séparés par de grands intervalles de matière transparente aux rayons X.

L'intensité mesurée par densitométrie au niveau de l'axe d'un barreau représente le rayonnement secondaire à soustraire du rayonnement total transmis, mesuré en dehors du barreau; cette soustraction est réalisable quand la courbe d'absorption a été dressée.

On démontre que les caractéristiques de ce réseau doivent être :

a. largeur du barreau, la plus petite possible pour autant qu'elle soit plus grande que l'effet de foyer augmenté de la largeur de la fente d'analyse densitométrique;

b. nombre de barreaux, le plus petit possible pour autant qu'il permette une analyse significative des structures hétérogènes que sont les tissus osseux.

Pour le pénétramètre, le problème de la diffusion est valablement résolu en réduisant ses dimensions au minimum compatible avec l'analyse densitométrique.

Des mesures ont été réalisées selon ces principes sur des maquettes constituées de divers matériaux (paraffine-eau-KH_2PO_4-carbone).

Elles ont été ensuite étendues à des fragments d'os dosés chimiquement; les premiers résultats obtenus cadrent avec les résultats de l'analyse chimique.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(*Université de Bruxelles, Faculté de Médecine.*)

PHARMACODYNAMIE. — *L'action des inhibiteurs enzymatiques (cyanure de potassium, fluorure de sodium et 2.4-dinitrophénol) sur la sensibilité de l'iléon de Cobaye à l'histamine.* Note (*) de M. **Kemal Ozan**, présentée par M. René Fabre.

L'effet contracturant de l'histamine sur l'iléon isolé de Cobaye est fortement accru, et de manière réversible, par l'addition préalable de très faibles doses d'inhibiteurs enzymatiques. Une hypothèse est émise quant à l'explication de ces phénomènes fondée sur l'entrave apportée par ces inhibiteurs à la repolarisation de l'élément contractile.

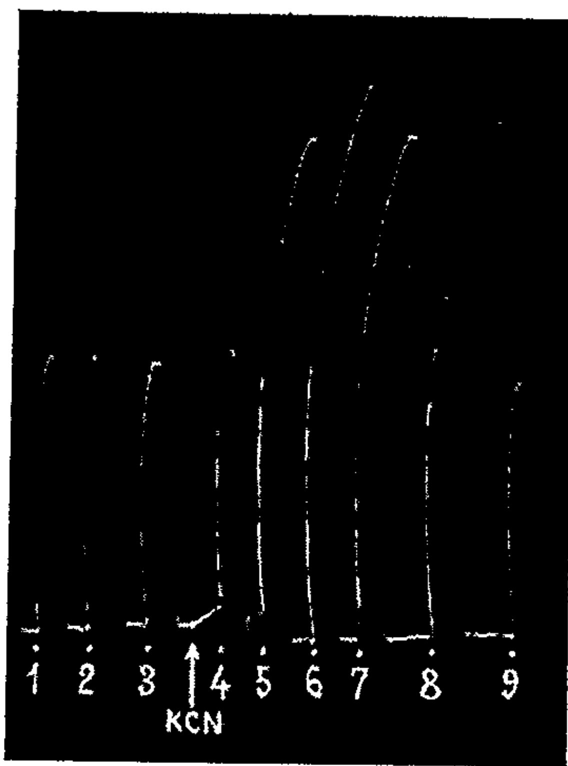
Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons montré avec G. Valette que l'effet contracturant du chlorure de potassium sur le rectus abdominis isolé de Grenouille s'accroît notablement lorsque de très faibles doses de cyanure de potassium (3 mM) ou de fluorure de sodium (4 mM) sont laissées en contact avec l'organe pendant 1 mn avant l'addition du chlorure de potassium. Pour une concentration en KCl de 20 mM, nous avons constaté que le raccourcissement du muscle s'est accru d'environ deux fois (exactement 1,9), en présence de cyanure de potassium et d'environ trois fois (exactement 2,8) en présence de fluorure de sodium.

Des résultats analogues ont été obtenus à la suite d'expériences pratiquées sur le muscle lisse en utilisant l'iléon isolé de Cobaye, plus sensible aux effets de l'ion potassium que le rectus abdominis de Grenouille. Dans ces conditions, les doses d'inhibiteurs nécessaires pour obtenir une amplification des contractions ont été beaucoup plus faibles que celles qui ont été utilisées sur le muscle strié (30 µM dans le cas du cyanure de potassium et 20 µM dans le cas du fluorure de sodium). Les effets du cyanure de potassium se montrent alors plus élevés que ceux du fluorure de sodium, au moins pour les concentrations en chlorure de potassium comprises entre 6 et 10 mM.

Nous rapportons dans cette Note les résultats d'expériences que nous avons réalisées sur l'iléon de Cobaye en employant cette fois le chlorhydrate d'histamine comme agent contracturant en présence de trois inhibiteurs enzymatiques : le cyanure de potassium, le fluorure de sodium et le 2.4-dinitrophénol.

Nous décrivons en détail une expérience effectuée avec le cyanure de potassium : L'iléon de Cobaye étant prélevé et monté, suivant les précautions habituelles, dans un bain de liquide de Tyrode (cuve de 10 ml) additionné de sulfate d'atropine (0,5 mg/l), porté à 33°C et soumis à un courant d'oxygène, on détermine la dose d'histamine fournissant une réponse d'amplitude moyenne; les additions de cette dose d'histamine suivies de lavage sont répétées toutes les 2 mn avec lavages intercalés et, dès que la constance des réponses est constatée, on ajoute au bain

le cyanure de potassium à une concentration de 0,1 mM; on constate que cette dose ne provoque sur l'organe qu'une très faible élévation du tonus. L'addition subséquente de la dose d'histamine établie précédemment et faite sans élimination de cyanure de potassium par lavage fournit une réponse d'amplitude identique à celle des réponses initiales, mais les additions ultérieures donnent, au contraire, des contractions d'amplitude fortement augmentée. Ce phénomène de sensibilisation est parfaitement réversible, comme on peut le constater en laissant l'organe isolé au repos pendant les 5 mn qui suivent le moment du lavage; dès le deuxième essai pratiqué dans ces conditions, la contraction obtenue est revenue à l'amplitude du début (*figure*).



Action de l'histamine (Chl) (0,06 μg) sur l'iléon de Cobaye. Les essais de 1 à 7 ont été pratiqués à des intervalles de 2 mn, les essais 7 et 9 à des intervalles de 5 mn. Le cyanure de potassium a été introduit à la concentration 10^{-4} M et laissé en contact pendant 30 s avant l'addition subséquente d'histamine.

Nous avons pratiqué des expériences analogues en utilisant les inhibiteurs cités plus haut, et nous avons déterminé pour chacun la concentration fournissant le degré de sensibilisation maximal à l'égard de la contraction histaminique de l'iléon de Cobaye.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Inhibiteurs.	Concentration (μM).	Pourcentage d'amplification de la contraction histaminique.
Cyanure de potassium	100	112
2.4-dinitrophénol	10	60
Fluorure de sodium	4	60

Nous constatons donc que l'effet de l'histamine sur la fibre lisse de l'iléon de Cobaye s'accroît fortement, comme l'effet du potassium, en

présence d'inhibiteurs enzymatiques utilisés à des concentrations non toxiques pour l'organe.

A la lumière des travaux de Hodgkin et Keynes (1955) [2] concernant les effets des inhibiteurs enzymatiques sur les transports actifs des cations K^+ et Na^+, une explication des phénomènes ci-dessus décrits nous paraît vraisemblable; il nous semble possible d'admettre, en effet, que c'est en entravant les phénomènes de repolarisation et la décontractation qui s'ensuit que les inhibiteurs en question prolongent et accroissent les effets dépolarisants de l'agent contracturant qu'est l'histamine.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1648 et 4382.

(2) A. K. Hodgkin et R. D. Keynes, *J. Physiology*, 128, 1955, p. 28.

(*Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

TOXICOLOGIE. — *Fixation préférentielle du chrome dans les noyaux de foie de Rat à forte activité mitotique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Rebière**, transmise par M. Léon Binet.

L'étude de la fixation du chrome (Cr^{3+}) sur des noyaux de foie de Rat a été étudiée. Elle montre que cette fixation est en relation avec l'activité mitotique du tissu; elle est significativement plus importante dans les organes en régénération ou en croissance.

La toxicité et les effets cancérigènes de certains métaux [(1), (2), (3)] et en particulier de certains dérivés du chrome (4), les interactions *in vitro* de nombreux métaux avec les acides nucléiques [(5), (6), (7)] nous ont amené, dans le cadre d'une étude des mécanismes toxiques des dérivés du chrome, à examiner *in vivo* la fixation de l'ion Cr^{3+} sur des noyaux d'organes dans diverses conditions métaboliques. Cette étude a été effectuée à l'aide de l'isotope radioactif ^{51}Cr.

Dans ce but, nous avons cherché à comparer la fixation du chrome sur des organes à forte activité mitotique, soit du fait de leur croissance, soit du fait d'une intense régénération tissulaire provoquée, à celle réalisée dans les mêmes organes chez des animaux adultes témoins.

Nous avons effectué, dans ce travail, deux séries d'expériences chez des rats mâles de souche Wistar.

— Dans la première expérience, les animaux âgés de deux mois environ et pesant de 165 à 180 g sont répartis en deux lots après un jeune de 12 h, un lot témoin, et un lot subissant une hépatectomie partielle par ablation des lobes gauche et médian.

Tous ces animaux reçoivent deux injections d'une solution de $CrCl_3$ diluée dans du NaCl 0,14 M correspondant à une activité totale de 500 μCi. Ces injections sont effectuées 20 et 24 h après l'hépatectomie partielle; en effet, la syntèhse du DNA commence environ 15 h après, avec un maximum vers 20 h, les mitoses commençant environ 24 h après, avec un maximum de 28 h.

72 h après l'hépatectomie, tous les animaux sont sacrifiés puis perfusés avant le prélèvement des foies. Cette perfusion est effectuée par injection d'environ 40 ml de solution de NaCl 0,14 M par voie intracardiaque jusqu'à décoloration du tissu hépatique. Les organes prélevés sont maintenus à 0°C avant de procéder à l'isolement des noyaux cellulaires par la méthode de Chauveau (8) qui permet de sédimenter en une seule centrifugation les noyaux à partir d'un broyat de tissu dans une solution de saccharose 2,2 M ($d = 1,28$), ces derniers sont ensuite lavés dans une solution de NaCl 0,14 M. On mesure directement à l'aide d'un compteur à cristal puits l'activité du culot de noyaux puis on effectue sur ce même culot un dosage de DNA, après hydrolyse en milieu perchlorique 0,5 N à 70°C

pendant 30 mn, par mesure du désoxyribose suivant la technique de Burton ([9]) à la diphénylamine. Les activités obtenues proportionnelles à la quantité d'isotope, exprimées en coups par minute et ramenées par microgramme de DNA permettent de comparer la fixation de l'ion métallique dans les deux séries d'animaux (tableau I).

TABLEAU I.

Activité des noyaux exprimée en coups par minute par microgramme de DNA.

Noyaux.	Rats témoins.	Rats hépatectomisés.
Foie	33	318

— Dans la deuxième expérience, nous avons utilisé simultanément deux séries de sept rats de souche Wistar, l'une de rats nés deux jours avant les premières injections de chrome et l'autre de rats âgés de deux mois.

La quantité de chrome injectée correspondant à une activité totale de 200 μCi a été répartie en dix injections intrapéritonéales effectuées tous les trois jours pendant une période de 30 jours.

72 h après la dernière injection, les animaux sont perfusés comme précédemment, les foies et les reins prélevés; les noyaux sont extraits, la mesure de l'activité et le dosage du DNA sont effectués comme précédemment. Les résultats sont de même exprimés en coups par minute par microgramme de DNA (tableau II).

TABLEAU II.

Activité des noyaux exprimée en coups par minute par microgramme de DNA.

Noyaux.	Rats agés de deux mois.	Rats nouveau-nés.
Foie	$1,05 \pm 0,32$	$5,7 + 2,8$
Rein	$1,60 \pm 0,41$	$1,23 \pm 0,52$

Les résultats expérimentaux montrent que la quantité de chrome fixé sur les noyaux, pour une quantité donnée de DNA, est fonction de l'état physiologique de l'organe. On note, en effet, une fixation importante aussi bien dans le foie en régénération (tableau I) que dans le foie en période de croissance (tableau II) par rapport à des animaux témoins adultes, contrairement à ce qu'on peut noter au niveau du rein où aucune différence significative de fixation n'apparaît. Cette fixation accrue du chrome sur les noyaux en période de multiplication cellulaire est vraisemblablement associée à une fixation préférentielle au niveau des acides nucléiques, interaction déjà observée *in vitro* ([10]) sur le DNA. Il reste à savoir, par une étude ultérieure, si cette fixation est capable d'induire des altérations mitotiques comme celles déjà observées dans le cas du béryllium ([11]) et s'il existe un rapport avec certains phénomènes de carcinogenèse observés chez l'Homme en milieu industriel.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) W. Machle et F. Gregorius, *Pub. Health rep.*, 63, 1948, p. 1114.
(2) F. R. Dutra, E. J. Largent et J. L. Roth, *A. M. A. Arch. Path.*, 51, 1951, p. 473.
(3) R. Truhaut, *Ann. Pharm. Franç.*, 8, 1950, p. 124.
(4) P. L. Bidstrup et Case, *J. Indust. Med.*, 13, 1956, p. 260.
(5) S. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2238.
(6) C. A. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6032.
(7) V. L. Stevens et E. L. Duggan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5703.
(8) J. Chauveau, M. Moule et C. Rouiller, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 12, 1957, p. 1521.
(9) K. Burton, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.
(10) H. Herrmann et L. B. Speck, *Science*, 119, 1954, p. 221.
(11) M. Chevremont et H. Firket, *Nature*, 167, 1951, p. 776.

(*Unité de Biochimie et Enzymologie,*
Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Évolution au cours du temps de la structure de* M. tuberculosis *var.* hominis *examinée par diffraction des rayons X.* Note (*) de M. **Fernand Fournier**, Mlles **Marie-Jeanne Laroche** et **Marie-Thérèse Penard**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Avant l'année 1948, les germes tuberculeux de malades présentaient les raies 4,4, 5,2 et 10,6 UÅ. Après la découverte et les traitements aux antibiotiques, les malades sont porteurs de germes résistants et dont les raies sont 6,3, 4,2 et 2,7 UÅ.

La partie organisée du bacille tuberculeux a été modifiée sans que le pouvoir pathogène pour l'Homme soit altéré.

Au cours des années 1937 à 1939 nous avons examiné par diffraction des rayons X un certain nombre de souches de *M. tuberculosis* var. *hominis* de malades en traitement au Val de Grâce et des souches provenant de l'Institut Pasteur de Paris.

Les méthodes classiques de rayons X ont été utilisées pendant cette période.

Toutes les souches provenaient de bacilles dont la virulence était certaine. A cette époque et sans que nous en ayons eu connaissance, d'autres auteurs ont obtenu des diagrammes absolument identiques en utilisant les mêmes méthodes classiques.

Malgré la médiocre qualité des clichés obtenus il a été possible de mesurer les diamètres des anneaux et de calculer les distances interréticulaires des organisations de ces bactéries.

Il a été trouvé pour *M. tuberculosis* var. *hominis* des valeurs de 4,40, 5,20, 10,6 UÅ, valeurs approximatives, la raie 5,20 étant 10 fois plus intense que 4,4 et 20 fois plus intense que 10,6 UÅ.

Ces résultats sont antérieurs à la découverte des antibiotiques.

En 1948 ces essais ont été repris et il a été constaté que les germes isolés de malades tuberculeux présentaient les trois raies 4,4, 5,2, et 10 UÅ.

Un malade atteint de méningite tuberculeuse traité à la streptomycine dont il a été possible de contrôler aux rayons X l'évolution des germes prélevés, a montré après 4 mois de traitement une modification des bacilles encore existants, mais on constate la disparition de l'anneau 5,2 UÅ. C'était d'ailleurs en France à notre connaissance, un des premiers cas traité à la streptomycine importée des U. S. A. (Docteur A. Fournier, *Thèse*).

Il a été possible de reprendre cette étude au moyen de techniques de diffraction de rayons X considérablement améliorées.

En 1963 nous avons repris cette étude sur des germes provenant de malades hospitalisés, nous avons cultivé les souches sur Jensen et effectué des diagrammes en fonction de l'âge de la culture; un malade atteint de tuberculose pulmonaire à issue fatale, *n'ayant jamais été traité avec un antibiotique quelconque* a été trouvé porteur de germes INH résistants.

Le diagramme de rayons X montre les raies : 6,3, 4,2 et 2,7 UÅ. La raie 4,2 environ 4 fois plus intense que 6,3 et 2,7.

Ce cas semble démontrer que la contamination du malade a été produite par un individu traité ou en traitement par les antibiotiques (INH) et que cette résistance s'est transmise héréditairement.

La structure du germe vue aux rayons X a été modifiée sans lui faire perdre son pouvoir pathogène pour l'homme ni sa virulence.

Il est étudié actuellement par diffraction des rayons X les germes provenant de malades hospitalisés et n'ayant pas encore été traités par les antibiotiques; ces diverses souches cultivées à 37° sur milieu de Jensen ont *toutes* montré après 35, 45 et 60 jours de culture les raies 6,3, 4,2 et 2,7 UÅ.

Cette organisation reste identique que le germe soit sensible résistant ou dépendant aux antibiotiques.

Une tentative de modifier la structure des bacilles par culture sur milieux imprégnés avec plusieurs antibiotiques à différentes concentrations a été infructueuse. Par contre, est fortement influencée la vitesse de l'évolution du germe.

Naturellement il n'est possible d'examiner que les organisations à faible distance interréticulaire; au-delà de 20 UÅ on ne peut les mettre en évidence par cette méthode.

Il est mis en évidence une modification génétique de *M. tuberculosis* var. *hominis* au cours de ces vingt dernières années, modification qui, provoquée apparemment par les antibiotiques, ne modifierait pas le pouvoir pathogène.

La méthode utilisée ici a permis de constater une accélération de la vitesse de l'évolution des germes sous l'influence des antibiotiques.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(*Laboratoire de Verville par Nesles-la-Vallée, Seine-et-Oise.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 OCTOBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **EMMANUEL FAURÉ-FREMIET** :

— *Histoire de Caullery*, par M. le Chanoine C. THELLIEZ.

— *La vie et les travaux de Maurice Caullery* 1868-1958, par M. LUCIEN BAUDE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Volume jubilaire dédié à Georges Petit* (Supplément nº 17 à *Vie et Milieu*).

2° *La détection des radiations infrarouges et ses applications*, par A. DAUGUET et GEORGES-ALBERT BOUTRY.

3° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A. nº 2345 : *Contribution à l'étude du réglage du débit pour les réacteurs industriels refroidis par gaz*, par BERNARD MILLIOT (Thèse, Paris); Rapport C. E. A. nº 2383 : *Magnétomètre absolu à résonance magnétique nucléaire*, par ANTOINE SALVI (Thèse, Grenoble); Rapport C. E. A. nº 2420 : *Étude théorique et réalisation d'un spectromètre β électrostatique sphérique*, par ROGER MORET (Thèse, Grenoble).

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **JEAN-JACQUES TRILLAT** signale la présence de M. **TOKUSHICHI MISHIMA**, Membre de l'Académie des Sciences du Japon, professeur honoraire à l'Université de Tokio. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. Henri Moureu (*) s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

J'ai l'honneur de vous rendre compte de la mission que votre Compagnie a bien voulu me confier de la représenter au XVe Congrès annuel de la Fédération internationale d'Astronautique.

Organisé par la Société Polonaise d'Astronautique que préside le Professeur Lunc, Membre de l'Académie Nationale des Sciences de Pologne, ce Congrès a tenu ses assises à Varsovie, au Palais de la Culture, du 7 au 12 septembre 1964, en présence d'une importante participation de scientifiques et d'ingénieurs appartenant tant aux pays de l'Est que de l'Ouest. C'est ainsi que, parmi les 408 congressistes présents, représentant 25 nations, on comptait 105 délégués des États-Unis, 104 délégués polonais, 44 délégués soviétiques et 42 délégués français.

En ce qui concerne les travaux eux-mêmes, le Comité des Programmes avait retenu une douzaine de sujets qui furent exposés et discutés au cours de 29 sessions sous la forme de 145 communications émanant de 13 pays et ayant préalablement fait l'objet d'une sévère sélection. Du point de vue de la participation, les États-Unis arrivaient en tête avec 74 communications, suivis de l'Union soviétique (29), la France venant au troisième rang avec 16 communications. Il m'est agréable de souligner que, sur les 29 sessions précitées, 9 furent présidées par des personnalités françaises.

L'orientation des travaux donnée au précédent Congrès de Paris en 1963 s'est maintenue à Varsovie en 1964. C'est ainsi que chaque sujet retenu a fait l'objet, en début de session, d'un exposé de synthèse. Les satellites de météorologie, de géodésie et de communications, ainsi que l'étude de la distribution, à l'échelle mondiale, des installations au sol nécessaires, ont donné lieu à d'importants exposés et à d'intéressantes discussions. Comme l'an passé, un nouveau sujet général avait été mis à l'ordre du jour, en liaison avec l'Académie internationale d'Astronautique : il s'est agi du comportement des véhicules spatiaux se déplaçant dans un milieu ionisé, problème essentiel qui rejoint celui de la rentrée des satellites dans l'atmosphère terrestre. Je dois souligner aussi que la biologie astronautique, dont l'importance pour le développement de l'exploration spatiale par l'homme ne saurait vous échapper, a fait l'objet de quatre sessions plénières.

J'ai personnellement continué à m'occuper, comme pour le Congrès de Paris, des questions relatives à l'Enseignement de l'Astronautique.

Devant le succès rencontré en 1963 par cette initiative, la Fédération m'a fait en effet l'honneur de me confier la présidence de la Commission internationale spécialement créée pour suivre cette question, ainsi que des sessions du Congrès de Varsovie élaborées par elle avec l'appui de l'UNESCO.

La première session a été consacrée aux moyens audiovisuels relatifs à l'Enseignement de l'Astronautique et de la Recherche spatiale au niveau du second degré. Six excellentes communications avaient été sélectionnées par la Commission et je crois devoir citer parmi elles la contribution britannique particulièrement instructive concernant des appareils permettant de faire comprendre à de jeunes élèves le mouvement d'un satellite tel que le voit un observateur resté sur Terre, ainsi que la contribution française émanant du Centre National d'Etudes spatiales qui présenta des fusées expérimentales spécialement conçues et fabriquées pour les étudiants et leur permettant de réaliser des expériences fort sérieuses d'où toute idée de simple distraction aussi bruyante que dangereuse se trouve bannie.

Pour la seconde session, six professeurs d'Université, invités en raison de leurs hautes compétences, ont étudié les incidences du développement des recherches spatiales sur l'Enseignement au niveau de l'Enseignement supérieur. Il s'agissait des Professeurs Sedov (U. R. S. S.) pour la mécanique, Summerfield (U. S. A.) pour la propulsion, Clemedson (Suède) pour la biologie, Halfman (U. S. A.) pour la mécanique des fluides, Jaumotte (Belgique) pour la thermodynamique et Bernard (France) pour l'électricité. Il est rapidement apparu, en écoutant ces personnalités, que les frontières entre des disciplines aussi diverses n'existent plus avec la netteté d'autrefois, et qu'il s'est en fait instauré entre elles une interpénétration souvent profonde.

Pour prendre un exemple faisant image, le spécialiste de la mécanique des fluides, parce que la matière de l'espace est ionisée, doit désormais étendre son enseignement aux fluides ionisés et, par suite, à leur thermodynamique. Mais, dans le champ magnétique terrestre, ces mêmes fluides ionisés vont donner naissance à des courants induits et voici qu'on pénètre dans le domaine de l'électricité.

La conclusion qui s'impose est qu'il est indispensable, au départ, de fournir aux étudiants de l'Enseignement supérieur et des Grandes Écoles de solides et vastes connaissances scientifiques de base, en évitant toute spécialisation, celle-ci ne devant intervenir qu'à un niveau ultérieur. A cet égard, le Professeur Summerfield a donné une idée précise et fort instructive de la manière dont est actuellement conçu l'enseignement dispensé aux étudiants de l'Université de Princeton pour tenir compte des impératifs résultant de tout ce qui touche au domaine spatial. Ce sera maintenant la tâche de la Commission internationale de la Fédération internationale d'Astro-

nautique que d'essayer de définir ces spécialisations en vue de former les chercheurs et ingénieurs valables pour faire progresser l'Astronautique ainsi que tous les grands courants de la recherche moderne.

Le Congrès de Varsovie a été pour moi l'occasion de faire connaître à l'étranger notre livre d'Enseignement intitulé « Astronautique et Recherche spatiale ». Sorti de l'imprimerie au mois de juillet dernier, il constitue l'œuvre désintéressée d'une vingtaine de spécialistes français, élaborée sous l'égide du Centre National d'Études spatiales et de la Société française d'Astronautique que j'ai l'honneur de présider, et pour lequel j'ai écrit la préface ainsi que le chapitre relatif à la propulsion spatiale. Ceci m'a permis de rappeler, tant en France qu'à l'étranger que, grâce à notre éminent confrère disparu en 1957, Robert Esnault-Pelterie, notre pays avait été à l'avant-garde de l'Astronautique et avait créé, pour désigner cette discipline nouvelle, un vocable ayant aujourd'hui acquis droit de cité dans le monde entier. Il m'est agréable de faire hommage de ce livre à notre Compagnie.

Il me faut également mentionner que, pour rendre encore plus réaliste et plus efficace le rôle du Congrès de Varsovie, une importante partie du programme avait porté sur un sujet présentant un grand intérêt d'actualité, l'exploration de la Lune. C'est ainsi que le Congrès a débuté par un exposé de MM. Pickering et Schurmeier sur le vol du *Ranger VII* et par un montage photographique sur film qui a fait voyager les spectateurs sur cet engin cosmique depuis les premières images prises à 800 km d'altitude jusqu'au moment de l'impact sur la Lune. Un fait remarquable qu'il convient de souligner est que l'emplacement et le moment de cet impact avaient été choisis avec précision. Or l'erreur sur le point réel d'impact n'a pas dépassé 10 km, tandis que la durée du voyage, de l'ordre de 50 h, s'est révélée exacte à 19 s près. En outre, l'Académie internationale d'Astronautique a longuement développé ses projets d'un Laboratoire international lunaire qui devrait pouvoir commencer à fonctionner à partir de 1975.

La présidence de la Fédération ne peut être renouvelée qu'une seule fois, de sorte que, cette année, un nouveau président devait être choisi. C'est le Docteur William Pickering, Directeur du Jet Propulsion Laboratory et responsable des vols des *Mariner* et des *Ranger* qui a été désigné à l'unanimité par un comité de cinq membres auquel j'avais l'honneur d'appartenir, puis élu par l'assemblée plénière. Il convient de rappeler, en terminant, que le président sortant était notre compatriote le Professeur Edmond Brun, dont le dévouement et l'action efficace à la tête de la Fédération ont été unanimement appréciés et ont largement contribué à étendre le prestige de notre pays dans ce vaste domaine de l'Astronautique.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

M. **André Lallemand** (*) s'exprime en ces termes :

La XIIe Assemblée générale de l'Union Astronomique Internationale s'est réunie à Hambourg du 25 août au 3 septembre dernier sous la présidence du Professeur V. A. Ambartsumian, membre correspondant de notre Académie.

Cette Assemblée comptait plus de 1100 participants appartenant à 45 pays. La délégation la plus nombreuse était celle des États-Unis avec 290 participants (République Fédérale Allemande : 135; Grande-Bretagne : 106; Italie : 53; Pays-Bas : 49; U. R. S. S. : 45). Grâce à des fonds provenant en partie du Comité National Allemand nous avons pu joindre à la liste des membres français désignés par l'Académie, un certain nombre de jeunes astronomes, 101 participants français étaient présents.

Les locaux de la nouvelle Université de Hambourg se prêtaient bien aux réunions des commissions, et l'Assemblée générale a pu se tenir confortablement dans l'« Auditorium Maximum » de l'Université.

Le discours d'ouverture a été prononcé par le Sénateur H. Biermann Ratjen de la ville de Hambourg. Il est encore trop tôt pour rendre compte du travail accompli au cours des réunions des Commissions. Disons que de grands efforts ont été faits pour rendre fructueux le travail d'une assemblée aussi nombreuse. Des centres d'intérêts ont été très heureusement créés avec l'organisation de conférences portant sur le champ magnétique solaire avec le Professeur Severny, l'Astronomie de l'espace avec le Professeur Goldberg. La structure et l'évolution du système galactique avec le Professeur Oort et la présentation des photographies de la Lune obtenues avec *Ranger VII*. D'autre part, des discussions d'intérêt général portant sur les radiogalaxies, les constantes astronomiques, les binaires serrées, la nébuleuse d'Orion, la structure locale et les mouvements dans la galaxie, les théories des phénomènes aérodynamiques dans les atmosphères stellaires ont grandement facilité les contacts entre les astronomes des différentes disciplines.

Ce souci d'efficacité s'est aussi révélé dans la partie administrative de l'Union. Il a été rappelé que les contacts avec le Président et le comité exécutif doit se faire par l'intermédiaire des représentants nationaux qui sont seuls autorisés à voter sur les décisions administratives ou financières et sur la grande majorité des questions discutées lors de l'Assemblée générale. La résolution n° 8 votée lors de l'Assemblée générale est significative à ce point de vue, elle est rédigée en ces termes : « Prenant en considération l'impossibilité pratique d'accorder à chaque résolution adoptée pour chacune de ses 36 Commissions une attention particulière et affirmant la confiance complète qu'elle a en ses Commissions.

Cette Assemblée générale désire exprimer son approbation pour les résolutions adoptées par ses différentes Commissions et recommande que les astronomes appliquent ces résolutions dans toute la mesure du possible ».

Sept autres résolutions proposées par le comité exécutif ont été adoptées par l'Assemblée générale : 1° Approbation de la création d'une nouvelle classe de membres consultants nommés à tout moment par les présidents de Commission sur la recommandation de deux autres membres au moins; 2° La tenue d'un registre qui doit faire éviter l'organisation inopportune de réunions internationales sur les mêmes sujets et aux mêmes dates; 3° La demande d'allocations de fréquences pour la radioastronomie, en particulier la protection nécessaire aux observations de la raie OH dans la bande de 1664 à 1668 MHz; 4° La recommandation d'utiliser les constantes fondamentales préparées par le Groupe de travail de l'Union; 5° la demande de limiter les vols des avions dans la zone de totalité des éclipses de Soleil; 6° Les recommandations au sujet des émissions radioélectriques des signaux horaires et de fréquences; 7° Une recommandation afin de protéger les instruments astronomiques d'intérêt historique.

La France était particulièrement intéressée par les problèmes concernant le temps et les variations de l'axe de rotation de la Terre. En effet, le Bureau international de l'Heure fonctionne depuis sa création à Paris auprès de l'Observatoire et effectue un premier calcul des coordonnées du pôle pour le Service international du mouvement du Pôle installé au Japon auprès de l'Observatoire de Misuzawa. La connaissance de ce mouvement est nécessaire pour la détermination et la diffusion du temps universel. Cette organisation a été en tout point confirmée et le Bureau international de l'Heure à Paris a été chargé d'une nouvelle mission de contrôler les rapports entre le temps atomique, dont la définition doit être donnée très prochainement par la Conférence générale des Poids et Mesures, et le temps universel diffusé par les signaux horaires radiotélégraphiques.

Grâce aux efforts d'organisation du Comité National Allemand cette Assemblée générale aura des conséquences importantes pour le développement de l'Astronomie. Elle aura donné l'occasion à de fructueuses rencontres surtout pour les jeunes astronomes. Avec l'accroissement du nombre des participants les principales difficultés incombent certainement au Comité d'Organisation de la Nation invitante.

La Tchécoslovaquie a offert de réunir la XIII[e] Assemblée générale à Prague en 1967. Cette offre a été acceptée par acclamations.

Le Professeur P. Swings, membre associé de notre Académie a été élu Président de l'Union pour trois ans. M. J. C. Pecker, Professeur au Collège de France, a été élu Secrétaire général.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

M. **Emmanuel Fauré-Fremiet** rend compte de la cérémonie qui a eu lieu le 11 octobre 1964 à Caullery, Nord, en hommage à *Maurice Caullery*, et où l'Académie l'avait délégué.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gaston Dupouy** est désigné à nouveau pour représenter l'Académie au **Conseil supérieur des Travailleurs intellectuels.**

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Extensions de* Π-*groupes.*

Note (*) de M. **Franz Kamber**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Étude des extensions dans la catégorie $\mathfrak{G}_\Pi$ des Π-groupes. Construction d'un foncteur cohomologique $H^*_\Pi(G, A)$, $G \in \mathfrak{G}_\Pi$, A étant un $G \times \Pi$-module, où $G \times \Pi$ désigne le produit croisé de G et Π. $H^2_\Pi(G, A)$ classifie les extensions dans $\mathfrak{G}_\Pi$ de G par le noyau abélien A. Étude des relations entre $H^*_\Pi(G, —)$ et les foncteurs cohomologiques $H^*(\Pi, —)$ et $H^*(G \times \Pi, —)$ des groupes Π et $G \times \Pi$. Théorème de décomposition. Foncteur spectral attaché à $H^*_\Pi(G, —)$. Généralisations.

1.1. On considère le foncteur cohomologique [au sens de Grothendieck ([3]), 2.3] $H^*(G, A)$, A étant un Z(G)-module, comme dérivé à droite du foncteur exact à gauche $A \to A^G = Hom_{Z(G)}(Z, A)$, c'est-à-dire : $H^*(G, A) = Ext^*_{Z(G)}(Z, A)$ [*voir*, par exemple ([1]), ([5])]. En utilisant la résolution Z(G)-libre standard $B_*(G) \xrightarrow{\varepsilon} Z$ et le complexe de cochaînes $C^*(G, A) = Hom_{Z(G)}(B_*(G), A)$ on représente $H^*(G, A)$ par $H^*(C^*(G, A))$ [*voir* ([5]), chap. IV], les éléments de $C^n(G, A)$ étant les fonctions normalisées $f : \overset{n}{\underset{1}{\times}} G \to A$.

1.2. Considérons la catégorie $\mathfrak{G}_\Pi$ des Π-groupes, Π étant un groupe fixé. Les objets de $\mathfrak{G}_\Pi$ sont des couples (G, φ), G un groupe, $\varphi \in Hom(\Pi, \text{Aut } G)$; les morphismes de $\mathfrak{G}_\Pi$ sont des homomorphismes de groupes $f : G \to G'$ compatibles avec les opérations de Π sur G et G'. Les Π-groupes abéliens sont simplement des Z(Π)-modules.

Remarque. — On pose $\varphi(s)(g) = {}^s g$, $s \in \Pi$, $g \in G$.

1.3. On se propose de classifier les extensions de $G \in \mathfrak{G}_\Pi$ à noyau A abélien [voir aussi ([6])]. Soit $0 \to A \to E \to G \to 1$ une telle extension. De façon bien connue A possède une structure de Z(G)-module, donc est simultanément un Z(Π)- et un Z(G)-module.

1.4. Proposition. — *Pour que le* Z(Π), Z(G)-*module* A *soit le noyau d'une extension de* G *par* A, *il faut et il suffit qu'on ait*

$$ {}^s(g.\alpha) = {}^s g.{}^s\alpha \qquad (s \in \Pi, g \in G, \alpha \in A), $$

c'est-à-dire que A *soit un* $Z(G \times \Pi)$-*module* ($G \times \Pi$ *étant le produit croisé*).

Remarque. — Sauf mention contraire, A désignera toujours un $Z(G \times \Pi)$-module.

1.5. Si $G \in \mathfrak{G}_\Pi$, $B_*(G)$ devient un $Z(G \times \Pi)$-complexe en posant

$$ {}^s(x[x_1, \ldots, x_n]) = {}^s x[{}^s x_1, \ldots, {}^s x_n], \qquad x[x_1, \ldots] \in B_n(G), \qquad s \in \Pi. $$

De même, $C^*(G, A)$ est un Z(Π)-complexe si

$$ ({}^s f)(y) = {}^s f({}^{s^{-1}} y), \qquad f \in C^*(G, A), \qquad s \in \Pi. $$

Nous pouvons donc former les doubles-complexes

$$ K(\Pi, G, A) = C^*(\Pi, C^*(G, A)), \qquad K^-(\Pi, G, A) = C^*(\Pi, \bar{C}^*(G, A)). $$

$C'^n(G, A) = C^n(G, A)$, $n > 0$; $= 0$, $n = 0$, les différentielles $d = \delta_\Pi$ et $\delta = \delta_{G^*}$ étant munies de signes convenables [*voir*, par exemple ([5]), chap. XI, 10]. Évidemment, K^+ est un sous-complexe de K, le quotient étant isomorphe à $C^*(\Pi, A)$.

2.1. Soit $E_\Pi(G, A)$ l'ensemble des classes d'équivalence d'extensions dans $\mathfrak{G}_\Pi$ de G par A, induisant la structure de Z(G)-module donnée dans A. Nous allons construire une application

$$\Theta : E_\Pi(G, A) \to H^2(K^+(\Pi, G, A)) \qquad \text{(2-cohomologie totale).}$$

Soit $E : 0 \to A \xrightarrow{i} E \xrightarrow{p} G \to 1$ une extension de G par A. Choisissons une section d'ensemble normalisée k de p. On définit un couple

$$(\omega, \chi) \in C^2(G, A) \oplus C^1(\Pi, C^1(G, A)) = K^{+2}(\Pi, G, A)$$

par

$$\omega(g, h) = k(g)\, k(h)\, k(gh)^{-1}, \qquad \chi(s, g) = {}^s k({}^{s-1}g)\, k(g)^{-1}.$$

On vérifie que $\delta\omega = 0$, $d\omega = \delta\chi$, $d\chi = 0$, c'est-à-dire (ω, χ) est un 2-cocycle dans le complexe total associé au double-complexe K^+. Soit k' une autre section; alors $k'(g) = \psi(g)\, k(g)$, $\psi \in C^1(G, A)$ et l'on obtient $(\omega', \psi') - (\omega, \chi) = (\delta\psi, d\psi)$, c'est-à-dire les cocycles (ω', χ') et (ω, χ) sont cohomologues dans K^{+*}. La classe de cohomologie $\zeta = [\omega, \chi] \in H^2(K^+)$ est donc déterminée de façon unique par E. On posera $\Theta(E) = \zeta$.

2.2. Définition. — On appelle $H^n_\Pi(G, A) = H^*(K^+(\Pi, G, A))$ la Π-*cohomologie* de G à valeurs dans A et $\Theta(E) \in H^2_\Pi(G, A)$ la *classe caractéristique* de l'extension E.

2.3. Théorème. — Θ *est une application biunivoque de* $E_\Pi(G, A)$ *sur* $H^2_\Pi(G, A)$, *envoyant la classe de l'extension inessentielle de* $E_\Pi(G, A)$ *sur l'élément nul de* $H^2_\Pi(G, A)$.

Remarque. — Soit $\zeta \in H^2_\Pi(G, A)$ représenté par le 2-cocycle (ω, χ). On obtient une extension $E_\zeta : 0 \to A \xrightarrow{i} E \xrightarrow{p} G \to 0$ par la définition

$$E = A \times G, \qquad i(\alpha) = (\alpha, 1), \qquad p(\alpha, g) = g,$$
$$(\alpha, g)(\beta, h) = (\alpha + g.\beta + \omega(g, h), gh), \qquad {}^s(\alpha, g) = ({}^s\alpha + \chi(s, {}^sg), {}^sg).$$

La classe caractéristique de E_ζ est égale à ζ.

2.4. On peut montrer que les éléments de $H^3_\Pi(G, C)$ apparaissent comme obstructions pour des extensions de G par un « *noyau abstrait* » A dans $\mathfrak{G}_\Pi$ de centre C. La théorie de Eilenberg-Mac Lane [*voir* ([2]), ([5]), chap. IV, 8] se développe d'une manière analogue dans la catégorie $\mathfrak{G}_\Pi$.

3.1. Considérons $B_*(\Pi)$ comme $Z(G\times\Pi)$-complexe, l'action de G étant triviale et faisons opérer $Z(G\times\Pi)$ sur $B_*(\Pi)\otimes B_*(G)$ au moyen de l'application diagonale

$$\Delta : Z(G\times\Pi) \to Z(G\times\Pi) \otimes Z(G\times\Pi).$$

On obtient des isomorphismes

$$K(\Pi, G, A) = \mathit{Hom}_{Z(\Pi)}(B_*(\Pi), \mathit{Hom}_{Z(G)}(B_*(G), A)) \cong \mathit{Hom}_{Z(G\times\Pi)}(B_*(\Pi)\otimes B_*(G), A),$$
$$K^+(\Pi, G, A) = \mathit{Hom}_{Z(\Pi)}(B_*(\Pi), \mathit{Hom}_{Z(G)}(\overline{B}_*(G), A)) \cong \mathit{Hom}_{Z(G\times\Pi)}(B_*(\Pi)\otimes \overline{B}_*(G), A)$$

où

$$\overline{B}_n(G) = B_n(G),\ n > 0;\ = 0,\ n = 0.$$

3.2. Théorème. — (i) *Le complexe total associé à* $B_*(\Pi) \otimes B_*(G)$ *est une résolution* $Z(G\times\Pi)$*-libre de* Z, *d'où une équivalence homotopique* $\varkappa$ *sur* id_Z :

$$\begin{array}{ccc} B_*(\Pi) \otimes B_*(G) & \overset{\varkappa}{\simeq} & B_*(G \times \Pi) \\ \downarrow & & \downarrow \\ Z & \xleftarrow{\quad \mathrm{Id} \quad} & Z \end{array}$$

et $H^*(K(\Pi, G, A)) \cong H^*(G\times\Pi, A)$, *naturel en* A.

(ii) *Le complexe total associé à* $B_*(\Pi) \otimes \overline{B}_*(G)$ *est une résolution* $Z(G\times\Pi)$*-libre de* $I(G)$ $[0 \to I(G) \to Z(G) \xrightarrow{\varepsilon} Z \to 0$ *étant l'idéal d'augmentation de* $Z(G)]$, *d'où un isomorphisme naturel en* A

$$H^n_\Pi(G, A) = H^n(K^+(\Pi, G, A)) \cong Ext^{n-1}_{Z(G\times\Pi)}(I(G), A) \qquad (n > 0).$$

(iii) *Le foncteur* $H^*_\Pi(G, A)$ *est le foncteur cohomologique dérivé à droite du foncteur exact à gauche* $FA = Hom_{Z(G)}(I(G), A)^\Pi$ (*homomorphismes croisés de* G *dans* A *invariants par* Π).

3.3. On a des suites exactes

$$0 \to B_*(\Pi) \otimes Z(G) \to B_*(\Pi) \otimes B_*(G) \to B_*(\Pi) \otimes \overline{B}_*(G) \to 0,$$
$$0 \to K^+(\Pi, G, A) \to K(\Pi, G, A) \to C^*(\Pi, A) \to 0,$$

la deuxième étant décomposée si A est G-trivial. De ce fait et du théorème 3.2 on déduit :

3.4. Théorème. — (i) *Il existe une suite exacte, naturelle en* A, *qui joint les foncteurs* $H^*_\Pi(G, A)$, $H^*(G\times\Pi, A)$ *et* $H^*(\Pi, A)$, *à savoir :*

$$0 \to A^{G\times\Pi} \to A^\Pi \xrightarrow{\partial} H^1_\Pi(G, A) \to H^1(G \times \Pi, A) \to H^1(\Pi, A) \xrightarrow{\partial} \dots$$
$$\dots \xrightarrow{\partial} H^p_\Pi(G, A) \to H^p(G \times \Pi, A) \to H^p(\Pi, A) \xrightarrow{\partial} \dots$$

(ii) *Décomposition de* $H^*(G\times\Pi, A)$. — *Si* A *est* G*-trivial, les opérateurs* ∂ *sont tous nuls et l'on a en chaque degré* $p \geq 1$

$$H^p(G \times \Pi, A) \cong H^p_\Pi(G, A) \oplus H^p(\Pi, A).$$

Remarque. — On obtient la suite exacte 3.4, (i) aussi en appliquant $Ext^*_{Z(G\times\Pi)}(-, A)$ à la suite exacte de $Z(G\times\Pi)$-modules

$$0 \to I(G) \to Z(G) \to Z \to 0.$$

4.1. Le foncteur F de 3.2 possède une factorisation $F = H \circ G$, où $GA = Hom_{Z(G)}(I(G), A) = Z^1(G, A)$, $HB = Hom_{Z(\Pi)}(Z, B) = B^\Pi$, B étant un $Z(\Pi)$-module. Les deux foncteurs sont exacts à gauche et GA est H-acyclique si A est injectif sur $Z(G\times\Pi)$. D'après un théorème général de Grothendieck [*voir* ([3]), théorème 2.4.1] et en tenant compte du fait que les foncteurs dérivés à droite de G et H sont donnés par

$$RG^p A = H^{p+1}(G, A) \quad (p \geq 1) \qquad \text{et} \qquad RH^p B = H^p(\Pi, B) \quad (p \geq 0)$$

respectivement, on a :

4.2. THÉORÈME. — *Il existe un foncteur spectral dont le terme initial est* $E_2^{p,q}(A) = H^p(\Pi, H^{q+1}(G, A))$, $p \geq 0$, $q \geq 1$; $= H^p(\Pi, Z^1(G, A))$, $p \geq 0$, $q = 0$, *aboutissant à* $E^n(A) = H_\Pi^{n+1}(G, A)$.

Remarque. — On obtient la même suite spectrale en calculant la première suite spectrale du double-complexe $K^+(\Pi, G, A)$ où la suite spectrale de *Ext* pour un changement de l'anneau de base [(1), chap. XVI, 5.6].

4.3. THÉORÈME (*voir*, par exemple (1), chap. XV, théorème 5.12). — *Si* $H^{p+1}(G, A) = 0$, $0 < p < n$, *on a des isomorphismes*

$$H^p(\Pi, Z^1(G, A)) \cong H_\Pi^{p+1}(G, A) \qquad (0 < p < n),$$

et une suite exacte à cinq termes :

$$0 \to H^n(\Pi, Z^1(G, A)) \to H_\Pi^{n+1}(G, A) \to H^{n+1}(G, A)^\Pi \to H^{n+1}(\Pi, Z^1(G, A)) \to H_\Pi^{n+2}(G, A).$$

4.4. COROLLAIRE. — *Si, en outre,* A *est* G-*triviale et* $Hom(G, A) = 0$, *on a* $H_\Pi^{p+1}(G, A) = 0$, $0 < p < n$, *et* $H_\Pi^{n+1}(G, A) \cong H^{n+1}(G, A)^\Pi$. *L'application du théorème* 3.4, (ii) *montre alors que*

$$H^{p+1}(G \times \Pi, A) \cong H^{p+1}(\Pi, A) \qquad (0 < p < n)$$

et

$$H^{n+1}(G \times \Pi, A) \cong H^{n+1}(\Pi, A) \oplus H^{n+1}(G, A)^\Pi,$$

résultat qui se déduit aussi de la suite spectrale de Hochschild-Serre (4) *associée à l'extension inessentielle* $1 \to G \to G \times \Pi \rightleftarrows \Pi \to 1$.

4.5. COROLLAIRE. — *En particulier, on a toujours une suite exacte à cinq termes :*

$$0 \to H^1(\Pi, Z^1(G, A)) \to H_\Pi^2(G, A) \to H^2(G, A)^\Pi \to H^2(\Pi, Z^1(G, A)) \to H_\Pi^3(G, A).$$

5. Dans cette Note nous avons utilisé la structure de l'algèbre $Z(\Pi)$ d'un groupe Π définie par *a.* une comultiplication $\Delta : Z(\Pi) \to Z(\Pi) \otimes Z(\Pi)$; *b.* la co-unité $\varepsilon : Z(\Pi) \to Z$. $Z(\Pi)$ est ainsi un objet de la catégorie des co-algèbres commutatives sur Z, objet sur lequel la multiplication μ, l'unité e et l'antiautomorphisme canonique $\omega : Z(\Pi) \cong Z(\Pi)^*$ définissent une structure de groupe. Ceci indique la possibilité de diverses généralisations contenant en particulier la théorie des groupes opérant sur des algèbres de Lie par automorphismes, des algèbres de Lie opérant sur des algèbres de Lie par dérivations, etc.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, Princeton University Press, 1956.
(2) S. EILENBERG et S. MAC LANE, *Ann. Math.*, 48, 1947, p. 326-341.
(3) A. GROTHENDIECK, *Tôhoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.
(4) G. HOCHSCHILD et J.-P. SERRE, *Trans. A. M. S.*, 74, 1953, p. 110-134.
(5) S. MAC LANE, *Homology*, Springer, 1963.
(6) I.-H.-C. WHITEHEAD, *Quart. Jour. Math.* (2), 1, 1950, p. 219-228.

(*Institut de Physique théorique de l'Université de Zürich Schönberggasse, Zürich, Suisse.*)

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Prolongement de Riemann concernant les classes de cohomologie à supports compacts.* Note (*) de M. **Hans-Jörg Reiffen**, présentée par M. Jean Leray.

G. Scheja ([1]) a généralisé aux classes de cohomologie un théorème classique de prolongement de Riemann. Pour le cas spécial du faisceau structural $\mathcal{O}$ et pour les domaines $X \subset \mathbf{C}^n$ le théorème de Scheja s'énonce comme suit :

Soit A un ensemble analytique dans X. Alors, l'application de restriction

$$H^p(X, \mathcal{O}) \to H^p(X - A, \mathcal{O})$$

est injective pour $n - p \geqq \dim A + 1$ et bijective pour $n - p \geqq \dim A + 2$.

En vertu du théorème de dualité de Serre ([3]), on suppose qu'il y a des théorèmes analogues pour les classes de cohomologie à supports compacts.

En effet, il est possible de prouver le théorème suivant :

Théorème. — *Soient* X *un espace complexe,* A *un ensemble analytique dans* X *et* $\mathcal{G}$ *un faisceau analytique cohérent de base* X. *Alors, l'application canonique de plongement*

$$H^q_*(X - A, \mathcal{G}) \to H^q_*(X, \mathcal{G})$$

(le symbole * signifie cohomologie à supports compacts) *est surjective pour* $q \geqq \dim A + 1$ *et bijective pour* $q \geqq \dim A + 2$.

Le théorème est une conséquence de la proposition suivante, en vertu du théorème 4.10.1, chapitre II, de ([2]).

Proposition. — *Soient* X *un espace complexe,* A *un ensemble analytique dans* X *de dimension* k, $\mathcal{G}$ *un faisceau analytique cohérent de base* X *et* Φ *une famille paracompactifiante de* A. *Alors, nous avons pour* $q > k$

$$H^q_\Phi(A, \mathcal{G} \mid A) = 0$$

($\mathcal{G} \mid A$ signifie la restriction de $\mathcal{G}$ à A).

Pour le cas A = X, nous avons :

Corollaire. — *Soient* X *un espace complexe,* $\mathcal{G}$ *un faisceau analytique cohérent de base* X *et* Φ *une famille paracompactifiante de* X. *Alors est*

$$H^q_\Phi(X, \mathcal{G}) = 0$$

pour $q > \dim X$.

La proposition n'est pas équivalente au corollaire, parce que, par exemple, la restriction du faisceau structural $\mathcal{O}^{(2)}$ de $\mathbf{C}^2$ à A : $\{(z_1, z_2) \in \mathbf{C}^2 ; z_2 = 0\}$ n'est pas $\mathcal{O}^{(1)}$-cohérent, $\mathcal{O}^{(1)}$ signifiant le faisceau structural de A.

Le corollaire est une généralisation du corollaire 2 de ([5]) et il est un résultat plus fort que le théorème 3 de ([6]).

Pour la démonstration de la proposition, on utilise le lemme suivant :

LEMME. — *Soient* X *un espace topologique et* $\mathcal{G}$ *un faisceau de groupes abéliens de base* X. *Nous supposons qu'il y a pour chaque point* $x \in X$ *un voisinage ouvert et paracompact* U *ayant la propriété suivante :*

Pour chaque ensemble ouvert $V \subset U$ *et pour chaque famille de supports* Φ *dans* V, *on a*

$$H^q_\Phi(V, \mathcal{G}) = 0$$

pour $q > n$.

Alors on a

$$H^q_\Phi(X, \mathcal{G}) = 0$$

pour $q > n$ *et pour chaque famille paracompactifiante de* X.

La preuve du lemme est analogue à la preuve du théorème 4.14.1, chapitre II, de [2]. Le lemme permet d'opérer localement.

On prouve la proposition progressivement. Tout d'abord on traite le cas où X est un domaine de $\mathbf{C}^n$ et A l'ensemble

$$\{(z_1, z_2, \ldots, z_n) \in X;\ z_{k+1} = z_{k+2} = \ldots = z_n = 0\} \quad \text{et} \quad \mathcal{G} = \mathcal{O}.$$

La preuve est analogue à la preuve de la proposition 1 de [1] : soit $\mathfrak{B}^t$ le faisceau des germes de formes différentielles ω de type $(0, t)$ avec la propriété suivante :

a. ω ne contient pas $d\bar{z}_{k+1}, d\bar{z}_{k+2}, \ldots, d\bar{z}_n$;

b. les coefficients de ω sont des fonctions holomorphes de $z_{k+1}, z_{k+2}, \ldots, z_n$.

Alors nous avons une suite exacte d'homomorphismes de faisceaux

$$0 \to \mathcal{O} | A \to \mathfrak{B}^0 | A \overset{d''}{\to} \mathfrak{B}^1 | A \overset{d''}{\to} \ldots \overset{d''}{\to} \mathfrak{B}^k | A \overset{d''}{\to} 0.$$

Utilisant le lemme, nous avons immédiatement prouvé la proposition pour les ensembles analytiques sans singularités et pour le faisceau structural $\mathcal{O}$ de X.

Puis on prouve la proposition pour les ensembles analytiques sans singularités et pour les faisceaux analytiques $\mathcal{G}$ de base X, pour lesquels il y a une suite exacte

$$(\star) \qquad 0 \to \mathcal{O}^{q_d} \to \mathcal{O}^{q_{d-1}} \to \ldots \to \mathcal{O}^{q_0} \to \mathcal{G} \to 0$$

de $\mathcal{O}$-homomorphismes. Parce que, en vertu d'un théorème connu d'Hilbert [7], chaque faisceau analytique cohérent a localement une résolution $(\star)$, le lemme montre que la proposition est aussi valable pour les faisceaux analytiques cohérents.

On ramène le cas des ensembles analytiques quelconques au cas des ensembles analytiques sans singularités. Nous décomposons l'ensemble analytique A en une chaîne limitée

$$A = A_0 > A_1 > \ldots > A_k,$$

où $A_t (0 \leqq t \leqq k)$ est un ensemble analytique dans X et les ensembles

$$A_k, \quad A_{k-1} - A_k, \quad \ldots, \quad A_0 - A_1$$

sont ces ensembles sans singularités, et nous utilisons le théorème 4.10.1, chapitre II, de [2].

Le cas où X est un espace complexe suit aussitôt.

Comme il est possible de prouver également la proposition pour les espaces topologiques localement compacts métriques et des faisceaux quelconques, où k signifie la dimension topologique suivant [3], le théorème de prolongement est aussi valable pour les espaces réels.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) H. Cartan, *Séminaire E. N. S.*, 1953-1954, Exposé XVIII.
(2) R. Godement, *Topologie algébrique et théorie des faisceaux*, Herman, Paris, 1958.
(3) W. Hurewicz et Wallman, *Dimension Theory*, Princeton University Press, 1948.
(4) G. Scheja, *Math. Ann.*, 144, 1961, p. 345-360.
(5) J.-P. Serre, *Com. Math. Helv.*, 29, 1955, p. 9-26.
(6) V. Villani, *Rend. Sem. Math. Univ. Padova*, 1964, p. 47-55.
(7) O. Zariski et Samuel, *Commutative Algebra*, II, Van Nostrand Company.

(*Mathematisches Institut der Universität,*
Schlossplatz 2, Münster-i-Westf., Allemagne Fédérale.)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur les intégrales des systèmes en involution de Darboux du troisième ordre.* Note (*) de M. **Borivoj Rachajsky**, présentée par M. Henri Villat.

Il s'agit, dans cette Note, d'établir la théorie de Lagrange des intégrales dans le cas des systèmes en involution de Darboux du troisième ordre.

Il est bien connu que les systèmes d'équations aux dérivées partielles d'une fonction à deux variables indépendantes en involution de Darboux du troisième ordre, (SD), permettent d'établir plusieurs propriétés analogues aux propriétés de la théorie des équations aux dérivées partielles du premier ordre et des systèmes d'équations aux dérivées partielles du second ordre en involution de Darboux-Lie [(1) à (4)].

Par exemple, on peut établir pour les systèmes (SD) les propriétés suivantes : 1° on peut former un système de Charpit jouant le rôle d'un système de caractéristiques; 2° on peut définir une intégrale complète à six constantes arbitraires; 3° on peut faire la liaison intime entre l'intégrale générale du système des caractéristiques et l'intégrale complète du système (SD) — problème de Jacobi — (4) on peut former l'intégrale de Cauchy des systèmes (SD) à l'aide de l'intégrale générale du système de Charpit correspondant.

En étudiant les propriétés nouvelles pour les systèmes (SD) nous allons utiliser la méthode de Lagrange de la variation des constantes dans l'intégrale complète.

I. Considérons un système (SD)

$$(1)\qquad r+f(x, y, z, p, q, s, t)=0, \qquad z_{xyy}+\Phi(x, y, z, p, q, s, t, z_{yyy})=0,$$

pour lequel on a à la fois identiquement

$$\Phi_{\delta}^{2}-f_{s}\Phi_{\delta}+f_{t}=0, \qquad D_{x}\Phi+\frac{f_{t}}{\Phi_{\delta}}D_{y}\Phi-D_{yy}f=0,$$

en désignant respectivement par p, q, r, s, t, z_{xyy}, z_{yyy}, f_s, f_t, Φ_{δ} les dérivées partielles : $\partial z/\partial x$, $\partial z/\partial y$, $\partial^2 z/\partial x^2$, $\partial^2 z/\partial x\,\partial y$, $\partial^2 z/\partial y^2$, $\partial^3 z/\partial x\,\partial y^2$, $\delta=\partial^3 z/\partial y^3$, $\partial f/\partial s$, $\partial f/\partial t$, $\partial\Phi/\partial\delta$. Quant à D_x, D_y, D_{yy} elles désignent respectivement les dérivées partielles totales prises par rapport à x et y. On supposera que $f\in C^2(G)$ et $\Phi\in C^1(G_1)$, où les G et G_1, $G\subset G_1$, sont les domaines respectifs des variables x, y, z, p, q, s, t et des variables x, y, z, p, q, s, t, z_{yyy}.

Nous avons établi, (1), pour l'intégrale complète du système (SD)

$$(2)\qquad z=V(x, y, C_1, \ldots, C_6)$$

dans un domaine D′ des x, y, $C_1, \ldots, C_6$ les conditions nécessaires et suffisantes

$$\Delta \neq 0, \qquad \delta_1 = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\Delta_1}{\Delta} = \frac{\Delta'}{\Delta_1}, \tag{4}$$

où l'on a les déterminants fonctionnels

$$\Delta \equiv \mathcal{D}\left(\frac{V_1 V_x, V_y, V_{xy}, V_{yy}, V_{yyy}}{C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6}\right), \qquad \delta_1 \equiv \mathcal{D}\left(\frac{V_1 V_x, V_y, V_{xy}, V_{yy}, V_{xxy}}{C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6}\right),$$

$$\Delta_1 \equiv \mathcal{D}\left(\frac{V_1 V_x, V_y, V_{xy}, V_{py}, V_{xyy}}{C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6}\right) \qquad \Delta' \equiv \mathcal{D}\left(\frac{V_1 V_x, V_y, V_{xy}, V_{yy}, V_{xxy}}{C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6}\right).$$

Si l'on considère les C_i, selon la méthode de la variation des constantes, comme des fonctions $C_i(x, y)$ des variables x et y, l'équation (2) définit une intégrale du système (SD) seulement sous les conditions suivantes :

$$\left\{\begin{array}{lll} \nabla V \,.C_{\xi_j} = 0, & \nabla V_x \,.C_{\xi_j} = 0, & \nabla V_y.C_{\xi_j} = 0, \\ \nabla V_{xy}.C_{\xi_j} = 0, & \nabla V_{yy}.C_{\xi_j} = 0 & (j = 1, 2), \end{array}\right. \tag{5}$$

où l'on a

$$\nabla V = \left\{\frac{\partial V}{\partial C_1}, \ldots, \frac{\partial V}{\partial C_6}\right\}, \qquad \nabla V_x = \left\{\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial C_1}, \ldots, \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial C_6}\right\}, \qquad \ldots,$$

$$C_{\xi_1} \equiv C_x, \qquad C_{\xi_2} \equiv C_y, \qquad C_x = \left\{\frac{\partial C_1}{\partial x}, \ldots, \frac{\partial C_6}{\partial x}\right\}, \qquad C_y = \left\{\frac{\partial C_1}{\partial y}, \ldots, \frac{\partial C_6}{\partial y}\right\}.$$

Introduisons le symbole

$$(i, j, k, l, m) \equiv \mathcal{D}\left(\frac{V_1 V_x, V_y, V_{xy}, V_{yy}}{C_i, C_j, C_k, C_l, C_m}\right), \tag{6}$$

où i, j, k, l, m désignent les nombres entiers de 1 à 6. Grâce à la condition (3), on peut mettre les conditions (5) sous la forme plus commode

$$(1, 3, 4, 5, 6)\frac{\partial C_1}{\partial \xi_j} + (2, 3, 4, 5, 6)\frac{\partial C^2}{\partial \xi_j} = 0, \qquad (1, 2, 4, 5, 6)\frac{\partial C_1}{\partial \xi_j} - (2, 3, 4, 5, 6)\frac{\partial C_3}{\partial \xi_j} = 0.$$

$$(1, 2, 3, 5, 6)\frac{\partial C_1}{\partial \xi_j} + (2, 3, 4, 5, 6)\frac{\partial C_4}{\partial \xi_j} = 0, \qquad (1, 2, 3, 4, 6)\frac{\partial C_1}{\partial \xi_j} - (2, 3, 4, 5, 6)\frac{\partial C_5}{\partial \xi_j} = 0,$$

$$(1, 2, 3, 4, 5)\frac{\partial C_1}{\partial \xi_j} + (2, 3, 4, 5, 6)\frac{\partial C_6}{\partial \xi_j} = 0 \qquad (\xi_1 \equiv x, \xi_2 \equiv y, j = 1, 2).$$

Si les conditions

$$(C_1, C_{k+1}) \equiv \mathcal{D}\left(\frac{C_1, C_{k+1}}{x, y}\right) = 0, \qquad \text{où} \qquad C_{k+1} = \varphi_k(C_1) \qquad (k = 1, 2, \ldots, 5) \tag{7}$$

sont satisfaites, φ_k étant les fonctions arbitraires, les équations (6) admettent un système de solutions non triviales par rapport à (i, j, k, l, m). Mais dans ce cas, grâce à $\partial C_1/\partial \xi_j \neq 0$ les relations (5) nous donnent

$$\left\{\begin{array}{lll} \nabla V.\varphi' = 0, & \nabla V_x.\varphi' = 0, & \nabla V_y.\varphi' = 0, \\ \nabla V_{xy}.\varphi' = 0, & \nabla V_{yy}.\varphi' = 0, & \varphi'\{1, \varphi_1, \ldots, \varphi_5\} \end{array}\right. \tag{8}$$

où

$$(8')\quad \begin{cases} \varphi'_1 = -\dfrac{(1, 3, 4, 5, 6)}{(2, 3, 4, 5, 6)}, & \varphi'_2 = \dfrac{(1, 2, 4, 5, 6)}{(2, 3, 4, 5, 6)}, \\ \varphi'_3 = -\dfrac{(1, 2, 3, 5, 6)}{(2, 3, 4, 5, 6)}, & \varphi'_4 = -\dfrac{(1, 2, 3, 4, 6)}{(2, 3, 4, 5, 6)}, \\ \varphi'_5 = -\dfrac{(1, 2, 3, 4, 5)}{(2, 3, 4, 5, 6)}. \end{cases}$$

En vertu de la condition (4), comme on sait, ([1]), les quotients dans les relations (8′) ne sont pas indépendants par rapport aux variables x et y, et il ne reste que quatre relations bien déterminées pour définir les fonctions φ_k

$$(9)\qquad \varphi'_i(C_1) = \mathcal{F}_i(C_1, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi'_5) \qquad (i = 1, 2, 3, 4).$$

A cause de ces quatre relations, il restera une fonction arbitraire. L'intégrale du système (SD) avec une fonction arbitraire est déterminée par l'équation

$$z = V[x, y, C_1, \varphi_1(C_1), \ldots, \varphi_5(C_1)]$$

et par les équations (9) et $\nabla V.\varphi' = 0$. Par analogie avec la terminologie de la théorie de Lagrange des intégrales dans le cas des équations aux dérivées partielles du premier ordre et des équations en involution de Darboux-Lie ([3]), on l'appellera l'intégrale générale du système (SD).

Si l'un des déterminants (C_1, C_{k+1}) est différent de zéro le système (8′) n'a que les solutions triviales

$$(10)\quad \begin{cases} (1, 2, 3, 4, 5) = 0, & (2, 3, 4, 5, 6) = 0, & (1, 3, 4, 5, 6) = 0, \\ (1, 2, 4, 5, 6) = 0, & (1, 2, 3, 5, 6) = 0, & (1, 2, 3, 4, 6) = 0. \end{cases}$$

Si l'on peut à l'aide des équations (10) déterminer les fonctions $C_i(x, y)$, alors les équations (2) et (10) nous donnent une intégrale du système (SD). On l'appellera l'intégrale singulière de (SD).

De cette manière, est établie la théorie de Lagrange des intégrales dans le cas des systèmes (SD).

II. On peut donner la généralisation de Jacobi pour la théorie dite de Lagrange dans le cas des systèmes (SD) :

Chaque solution du système (SD) dans un domaine bien déterminé peut être déduite de l'intégrale complète, ou de l'intégrale générale, ou bien elle est l'intégrale singulière.

III. On peut résoudre pour le système (SD) le problème suivant de Lagrange, [([5]), ([6])] :

Former l'intégrale générale du système (SD) à l'aide de l'intégrale générale du système correspondant des caractéristiques.

IV. Il est bien connu qu'à chaque système en involution de Darboux-Lie correspond un système d'équations de Monge à quatre variables ([5]). Nous avons vu maintenant qu'à chaque système (SD) correspond un

système de la forme (9) d'équations de Monge à six variables. Cette remarque nous conduit à étudier comment on peut utiliser dans la théorie de l'intégration d'un système (SD) les résultats jusqu'ici connus pour les équations de Monge

$$F_i\left(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, \frac{dx_2}{dx_1}, \frac{dx_3}{dx_1}, \frac{dx_4}{dx_1}, \frac{dx_5}{dx_1}, \frac{dx_6}{dx_1}\right) = 0 \qquad (i = 1, \ldots, 4)$$

et inversement.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) B. Rachajsky, *Publ. Inst. math.*, 1, 1961, p. 15.

(2) B. Rachajsky, *Publ. Inst. math.*, t. 4, 1964, p. 18.

(3) B. Rašajski, *O vezama između različitih vrsta integrala za sisteme parcijalnih jednačina u involuciji Darboux-Lie-a*, *Vesnik Društva matematičara i fizičara N. R. Srbije*, 9, 1957, p. 1-2.

(4) B. Rachajsky, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2792.

(5) E. Goursat, *Leçons sur l'intégration aux dérivées partielles du second ordre*, 2, chap. VI, p. 71.

(6) Lagrange, *Oeuvres complètes*, 10, Paris, 1884, p. 354.

(7) N. Saltykow, *Méthode d'intégrations des équations aux dérivées partielles du second ordre à une fonction inconnue* (*Bull. Acad. serbe des Sc.*, Beograd, 5, Cl. de math. et nat., nº 1, 1952, p. 101-122).

(*Faculté des Sciences de Belgrade, 37/VI, Kralja Milutina, Beograd, Yougoslavie.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'énergie des ondes d'oscillation limites.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Impossibilité d'assimiler les ondes d'oscillation limites à des ondes solitaires, sur le plan des transformations d'énergie. Liens parfaitement définis entre l'énergie des ondes limites et celle des ondes non encore déformées qui leur ont donné naissance.

1. La houle sur le point de déferler présente des propriétés cinématiques intermédiaires entre celles de la houle progressive et celles de l'onde solitaire ([1]).

Mais il faut comparer l'énergie de la houle déferlante à celle de l'onde solitaire si l'on veut voir dans quelle mesure on peut assimiler les ondes d'oscillation limites à des ondes de translation, comme l'ont fait certains auteurs ([2]).

2. L'énergie de l'onde solitaire vaut

$$E = \frac{8}{3\sqrt{3}}\,\varpi\,(Hh)^{\frac{3}{2}}$$

par unité de largeur en crête, en désignant la hauteur de l'eau par H, l'amplitude totale de l'onde par h, et le poids volumique du liquide par ϖ.

L'énergie d'une ondulation de houle vaut

$$E_1 = \frac{1}{8}\,\varpi h^2 L$$

par unité de largeur en crête, en désignant l'amplitude totale de l'onde par h et la distance de crête en crête par L; cette expression vaut même pour les ondes qui déferlent [([1]), ([3])].

L'identité complète des deux sortes d'ondulations à l'arrivée au point de déferlement se traduirait donc par la relation

$$\frac{1}{8}\,\varpi h^2 L = \frac{8}{3\sqrt{3}}\,\varpi\,(Hh)^{\frac{3}{2}}$$

en désignant la profondeur de déferlement par H, et l'on aurait

$$h = \frac{4096}{27g}\left(\frac{H}{T}\right)^2,$$

en désignant la période de la houle par T, puisque la célérité L/T de l'onde sur le point de déferler ne diffère pratiquement pas de $\sqrt{gH}$ [([1]), ([3])].

Mais nous n'avons rien trouvé, même vaguement, de tel dans une série de 126 ondes déferlantes sur fonds parfaitement lisses, ces 126 ondes se répartissant comme suit :

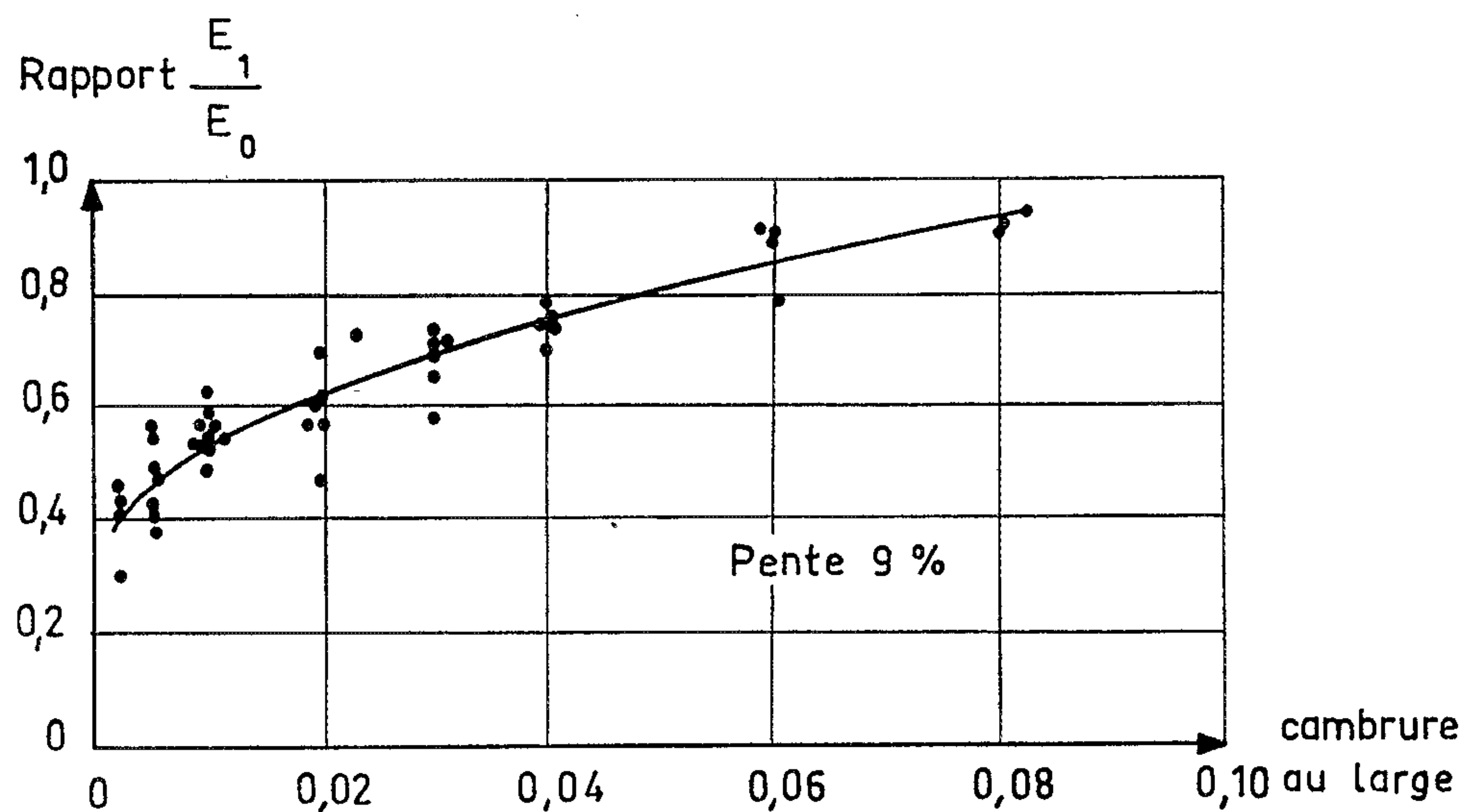
Pentes des fonds : 1,2 et 9 %.

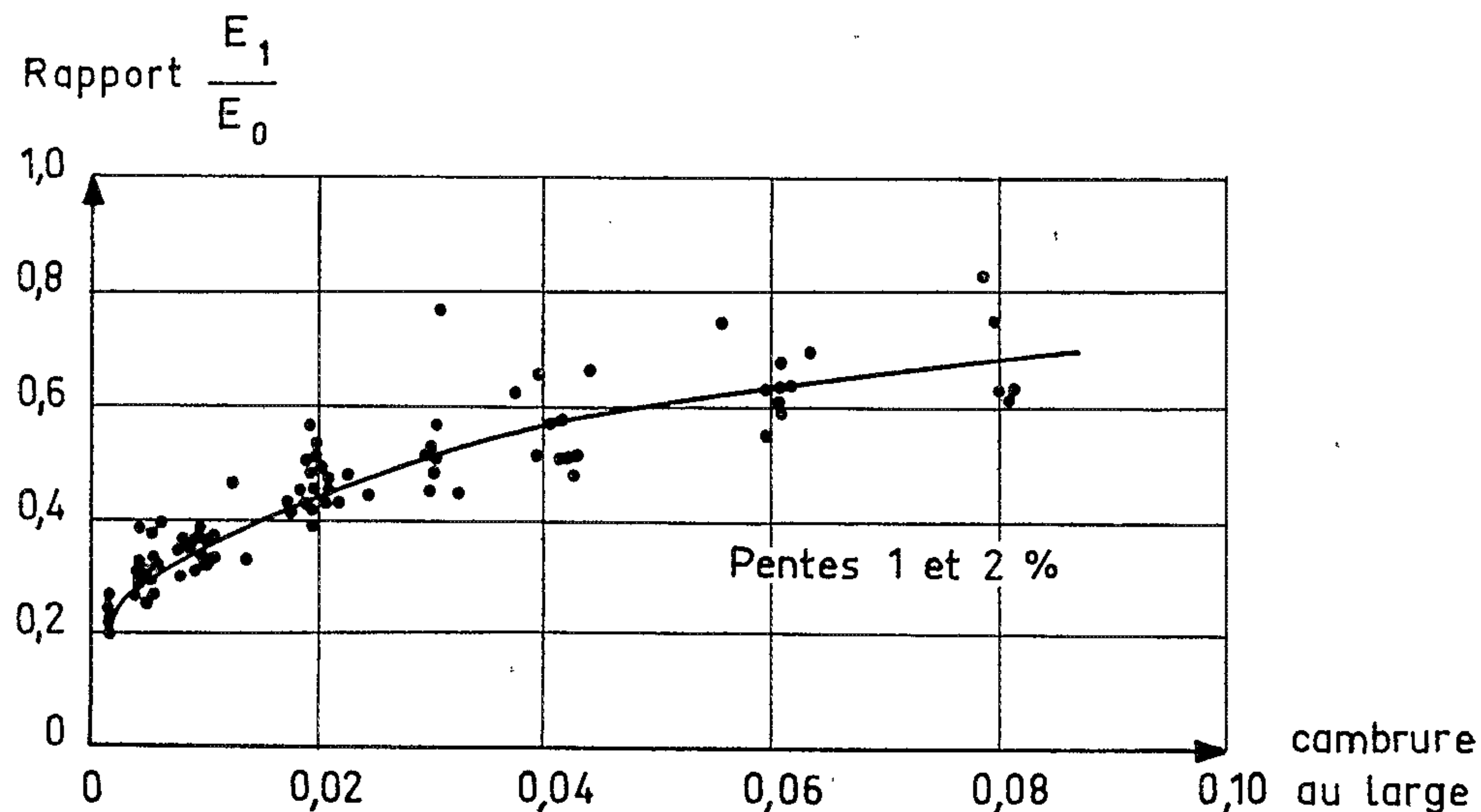
Périodes T : 1,0 à 3,2 s.

Amplitudes h : 1,08 à 30,95 cm.

Profondeurs H : 2,6 à 62,1 cm.

Nous avons trouvé par contre des ondes qui devraient avoir, d'après l'expression E, des énergies supérieures à celle (parfaitement connue)





des ondes les plus éloignées de la rive qui leur ont donné naissance, et cela montre bien que l'hypothèse retenue pour établir cette expression ne saurait convenir ici.

L'expérience montre donc qu'on ne peut pas considérer les ondes d'oscillations limites comme des ondes solitaires, sur le plan des transformations d'énergie.

3. Les 126 relevés précédents confirment (et précisent) par contre l'existence de liens parfaitement définis entre l'énergie E_1 des ondes déferlantes et l'énergie E_0 des ondes les plus éloignées de la rive qui leur ont donné naissance, la différence représentant l'énergie réfléchie (*fig.*).

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) LARRAS, *Annales des Ponts et Chaussées*, 1952.

(2) MUNK, *Annals of New-York Academy of Sciences*, 1949; STOKER, Communications on *Applied Mathematics U. S. A.*, 1948; *Annals of New-York Academy of Sciences*, 1939.

(3) LARRAS, *Annales des Ponts et Chaussées*, 1937.

(6, *quai Watier, Chatou, Seine-et-Oise.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur une méthode de calcul du coefficient de convection local (écoulements hypersoniques, couche limite laminaire tridimensionnelle).* Note (*) de MM. **Jacques Valensi** et **Daniel Guffroy**, présentée par M. Maurice Roy.

Stine et Wanlass ont proposé en 1954 [1], une méthode de calcul du coefficient de convection local $\mathrm{Nu}(\mathrm{Re})^{-1/2}$, où Nu et Re représentent respectivement le nombre de Nusselt et le nombre de Reynolds, rapportés aux conditions supposées connues, p, T, M, régnant localement à la frontière extérieure de la couche limite supposée laminaire, méthode applicable aux obstacles de révolution placés à l'incidence nulle dans un courant d'air supersonique ou hypersonique.

Cette méthode utilise les solutions affines du modèle de Falkner-Skan. Le problème à résoudre est donc réduit à celui d'une couche limite laminaire bidimensionnelle dans un gaz à propriétés physiques constantes, par l'application de la correspondance de Mangler et de celle de Stewartson.

A chaque point de la frontière extérieure de la couche limite caractérisé par la valeur locale du coefficient : $m=(x/u_1)(du_1/dx)$ est supposé correspondre un modèle de Falkner-Skan admettant la distribution de vitesse : $u_1=\mathrm{C}x^{\overline{\overline{m}}}$, où C est une constante, et où $\overline{\overline{m}}$ dérive de m par l'application des correspondances précitées. Il vient

$$\overline{\overline{m}}=m\left(\frac{\overline{m}}{m}\right)\left(\frac{\overline{\overline{m}}}{\overline{m}}\right),\qquad \text{avec}\quad \frac{\overline{m}}{m}=\frac{\displaystyle\int_0^x r_0^2\,dx}{r_0^2 x}$$

et

$$\frac{\overline{\overline{m}}}{\overline{m}}=\left(1+\frac{\gamma-1}{2}\mathrm{M}_1^2\right)^{\frac{5\gamma-3}{2(\gamma-1)}}\frac{1}{\bar{x}}\int_0^{\bar{x}}\left(1+\frac{\gamma-1}{2}\mathrm{M}_1^2\right)^{\frac{1-3\gamma}{2\gamma-1}}d\bar{x}.$$

Le coefficient de convection local prend la forme

$$\frac{\mathrm{Nu}}{\sqrt{\mathrm{Re}}}=-\left(\frac{\overline{\overline{m}}+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{d\theta}{d\eta}\right)_{\eta=0},$$

où

$$\eta=\left(\frac{\overline{\overline{m}}+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{Re}_x^{\frac{1}{2}}\frac{y}{x}\qquad\text{et}\qquad \theta=\frac{\mathrm{T}-\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_s-\mathrm{T}_1}.$$

Les valeurs de $(d\theta/d\eta)_{\eta=0}$ ont été tabulées par Hartree pour toute distribution de T_s de la forme $\mathrm{T}_s=\mathrm{A}x^n$, où A et n sont des constantes.

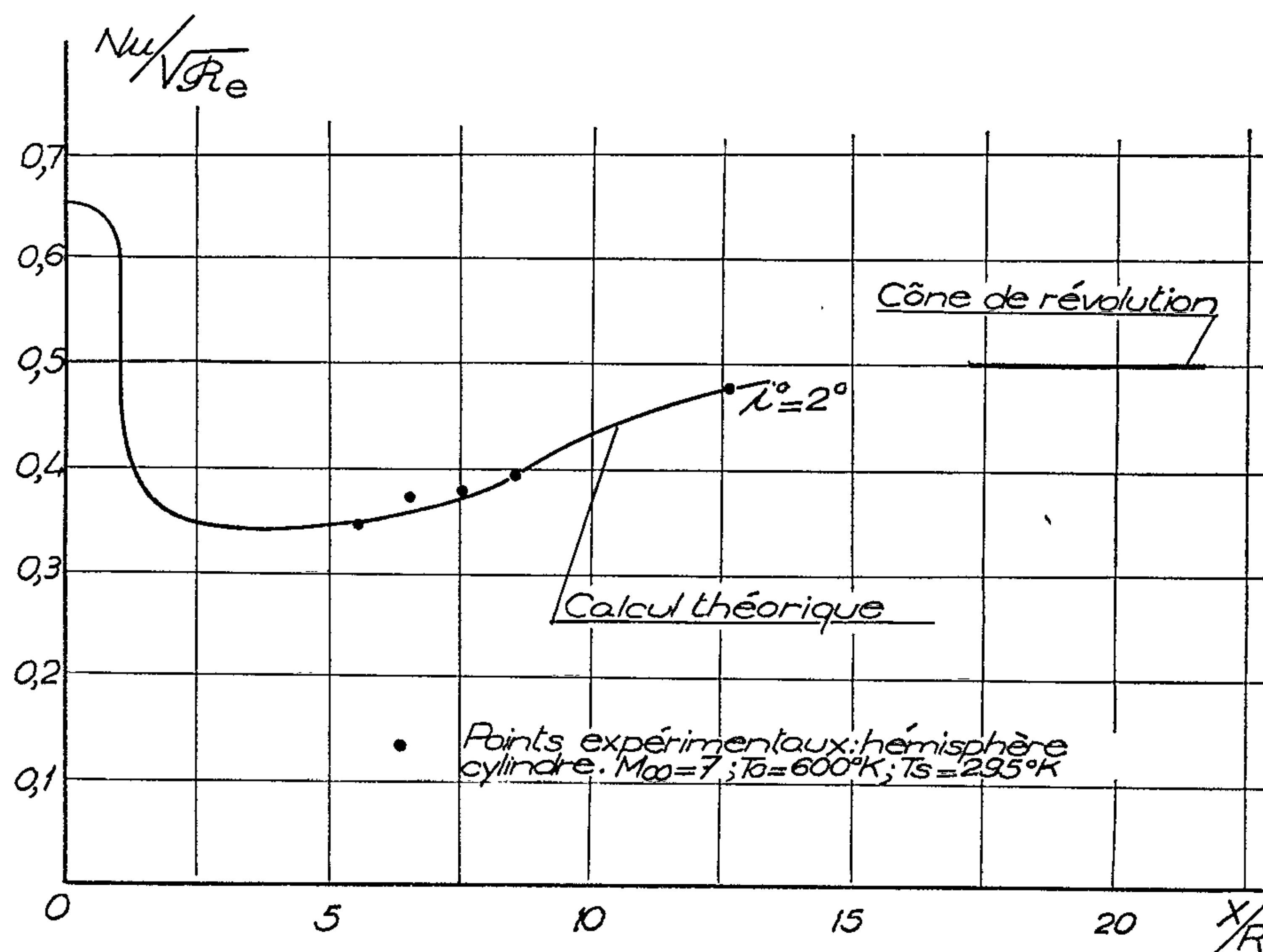
Le calcul suppose le gaz parfait; il n'est valable théoriquement que si le flux convecté est nul et le nombre de Prandtl du gaz égal à 1. Il est encore valable pratiquement lorsque P_r diffère peu de 1 et lorsque le

flux convecté est faible. Cette dernière condition se trouve satisfaite lorsque la température de surface est uniforme et voisine de la température d'arrêt.

L'extension de la méthode au cas d'un corps de révolution placée à une incidence différente de zéro, dans les régions où la couche limite n'est pas séparée, peut être effectuée, comme l'a fait remarquer Eichelbrenner, en utilisant l'analogie de la symétrie axiale et le principe de semi-indépendance, énoncé par Eichelbrenner et Oudart ([2]). Dans le cas général, il est indispensable de construire les lignes de courant de l'écoulement extérieur. On peut alors faire correspondre à chaque ligne de courant un corps de révolution de méridienne

$$r_0(x) = \lim \left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta z} \right)_{\Delta z \to 0},$$

où $\Delta\lambda$ est l'écartement de deux lignes de courant voisines autour de la ligne de courant intéressée, et Δz la coordonnée suivant les trajectoires orthogonales des projections des lignes de courant sur la surface. Le problème ne peut donc être résolu que numériquement. Il peut être résolu analytiquement dans le cas où les lignes de courant extérieures se projettent suivant les géodésiques de la surface. Alors $r_0(x)$ satisfait l'équation de Gauss : $r_{0xx} + Kr_0 = 0$, où K désigne la courbure totale de la surface.



Une telle configuration de l'écoulement n'est pas observée pour les corps à pointe émoussée, lorsque l'incidence dépasse quelques degrés, sauf au voisinage du point d'arrêt. Cependant, l'expérience montre qu'elle

est très approximativement réalisée, même loin du point d'arrêt, au voisinage de la ligne de séparation de l'écoulement dans la région de la surface en surpression, lorsque l'incidence ne dépasse pas quelques degrés. Les résultats du calcul et de l'expérience, le long de la ligne de séparation, dans le cas particulier où l'obstacle est un hémisphère-cylindre à l'incidence 2°, sont donnés dans la figure. A l'infini, le long de la ligne de séparation, $Nu(Re)^{-1/2}$ prend théoriquement la valeur 0,5 qui correspond au cas du cône de révolution.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) H. A. STINE et K. WANLASS, *Theoretical and experimental investigation of aerodynamic heating and isothermal heat-transfer parameters on a hemispherical nose with laminar boundary layer at supersonic Mach numbers*, N. A. C. A., TN 3344, décembre 1954.

(2) EICHELBRENNER et OUDART, *Méthode de calcul de la couche limite tridimensionnelle. Application à un corps fuselé*, O.N.E.R.A., Publ. 76, 1955.

(Institut de Mécanique des Fluides de Marseille.)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur le jet libre, plan, turbulent, en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de M. **René Moreau**, présentée par M. Henri Villat.

Une classe de solutions est obtenue en faisant des hypothèses peu restrictives sur les lois du frottement turbulent. Ces hypothèses contiennent en particulier la forme de Boussinesq [$\tau = \rho\varepsilon(\partial u/\partial y)$], mais sont plus générales.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que, dans le cas d'un jet libre laminaire, l'affinité du profil de vitesse peut exister aussi bien avec un champ magnétique de distribution $H(x)$ arbitraire, que sans champ magnétique. Il est connu par ailleurs [2], dans le domaine des fluides non conducteurs, qu'en régime turbulent l'affinité est une bonne représentation des distributions de vitesse. Il est donc raisonnable de supposer qu'en magnétohydrodynamique aussi l'affinité des vitesses sera satisfaite en régime turbulent.

Soient les notations habituelles :

$$(1) \qquad \frac{u}{u_0(x)} = f(\eta), \qquad \eta = \frac{y}{l(x)}, \qquad F(\eta) = \int_0^\eta f\,d\eta.$$

L'équation du mouvement, qui peut s'écrire :

$$(2) \qquad \frac{\tau}{\rho} = \int_0^y \left(u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y}\right)dy + \frac{\sigma B^2}{\rho}\int_0^y u\,dy$$

montre les conséquences de cette hypothèse sur la loi du frottement. Il vient en effet

$$(3) \qquad \frac{\tau}{\rho u_0^2} = \frac{(u_0^2 l)'}{u_0^2}\int_0^\eta F'^2\,d\eta - \frac{(u_0 l)'}{u_0}FF' + \frac{\sigma B^2 l}{\rho u_0}F.$$

Les conditions aux limites sont :

— pour la vitesse :

$$(4) \qquad F(0) = 0, \qquad F'(\infty) = 0, \qquad F''(0) = 0;$$

— pour le frottement :

$$(5) \qquad \tau(0) = 0, \qquad \tau(\infty) = 0.$$

Nous adoptons, d'autre part, la normalisation

$$(6) \qquad F'(0) = 1, \qquad F(\infty) = 1.$$

En écrivant l'équation (3) à l'extérieur du jet où le frottement s'annule, on obtient l'équation des quantités de mouvement

$$(7) \qquad \frac{(u_0^2 l)'}{u_0^2}\int_0^\infty F'^2\,d\eta + \frac{\sigma B^2 l}{\rho u_0} = 0$$

qui permet d'écrire (3) sous la forme

$$\frac{\tau}{\rho u_0^2} = \frac{\sigma B^2 l}{\rho u_0}\left[F - \frac{\int_0^\eta F'^2\,d\eta}{\int_0^\infty F'^2\,d\eta}\right] - \frac{(u_0 l)'}{u_0}FF'. \tag{8}$$

Il est alors clair que l'affinité des vitesses n'entraîne pas nécessairement celle du frottement comme c'est le cas en fluide non conducteur, mais elle ne l'exclut pas. Il y a en effet deux possibilités pour que (8) se ramène à une forme affine :

— soit

$$\frac{\sigma B^2 l}{\rho u_0} \quad \text{proportionnel à} \quad \frac{(u_0 l)'}{u_0}; \tag{9}$$

— soit

$$FF' \quad \text{proportionnel à} \quad F - \frac{\int_0^\eta F'^2\,d\eta}{\int_0^\infty F'^2\,d\eta}. \tag{10}$$

On constate aisément que la première possibilité (9) laisse complètement indéterminé le profil $F(\eta)$ et ne fait que lier les échelles locales $u_0(x)$ et $l(x)$ au champ appliqué. Nous ne retenons donc que la seconde possibilité (10) à laquelle appartient la solution du jet laminaire [1].

Compte tenu des conditions aux limites et de la normalisation, en notant k la quantité $\int_0^\infty F'^2\,d\eta$, (10) conduit immédiatement à l'équation

$$F' = 1 - F^{\frac{k}{1-k}} \tag{11}$$

dont les solutions (correspondant aux valeurs de k comprises entre 0 et 1 telles que $F^{k/1-k}$ soit une fonction paire) représentent la classe des fonctions F qui permettent une affinité du profil de frottement. Celui-ci s'écrit alors

$$\frac{\tau}{\rho u_0^2} = -FF'\left[\frac{(u_0 l)'}{u_0} + \frac{1-k}{k}\,\frac{\sigma B^2 l}{\rho u_0}\right]. \tag{12}$$

On remarquera que l'hypothèse de Boussinesq correspond, dans cette classe de solutions à la valeur $k = 2/3$ pour laquelle on retrouve le profil de vitesse classique : $1 - \mathrm{th}^2\eta$. Les valeurs de k supérieures à 2/3 sont équivalentes à une loi $\varepsilon(y)$ décroissante sur les bords du jet.

Il reste à calculer les échelles u_0 et $l(x)$ pour une valeur donnée de k. Il faut pour cela, en plus de l'équation des quantités de mouvement (7), une autre relation qu'on peut obtenir, par exemple, en faisant une hypothèse sur le coefficient de frottement moyen :

$$s(x) = \int_0^\infty \frac{-\tau}{\rho u_0^2}\,d\eta. \tag{13}$$

En choisissant s constant et égal à 0,03 (valeur moyenne déduite des essais en fluide non conducteur), on obtient des résultats analogues à ceux qui ont été obtenus pour le jet laminaire ([3]).

Mais, comme pour tous les écoulements turbulents, l'expérience devra ici prendre le relais de la théorie. Elle devra justifier l'hypothèse d'affinité, préciser la valeur du paramètre k et suggérer une bonne hypothèse pour la loi $s(x)$.

On obtient, de manière élémentaire, les solutions de (11) :

— pour $k = 2/3$:

$$F = \operatorname{th} \eta ;$$

— pour $k = 4/5$:

$$\eta = \frac{1}{2} \operatorname{argth} F + \frac{1}{2} \operatorname{arctg} F ;$$

— pour $k = 6/7$:

$$\eta = \frac{1}{3} \operatorname{argth} F + \frac{1}{3\sqrt{3}} \operatorname{argth} \left(\frac{F}{1 + F^2} \right) + \frac{1}{3} \operatorname{arctg} \left(\frac{F}{1 - F^2} \right).$$

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) R. Moreau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2294.

([2]) *Voir* par exemple : Schlichting, *Boundary Layer Theory*, p. 498.

([3]) R. Moreau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4849.

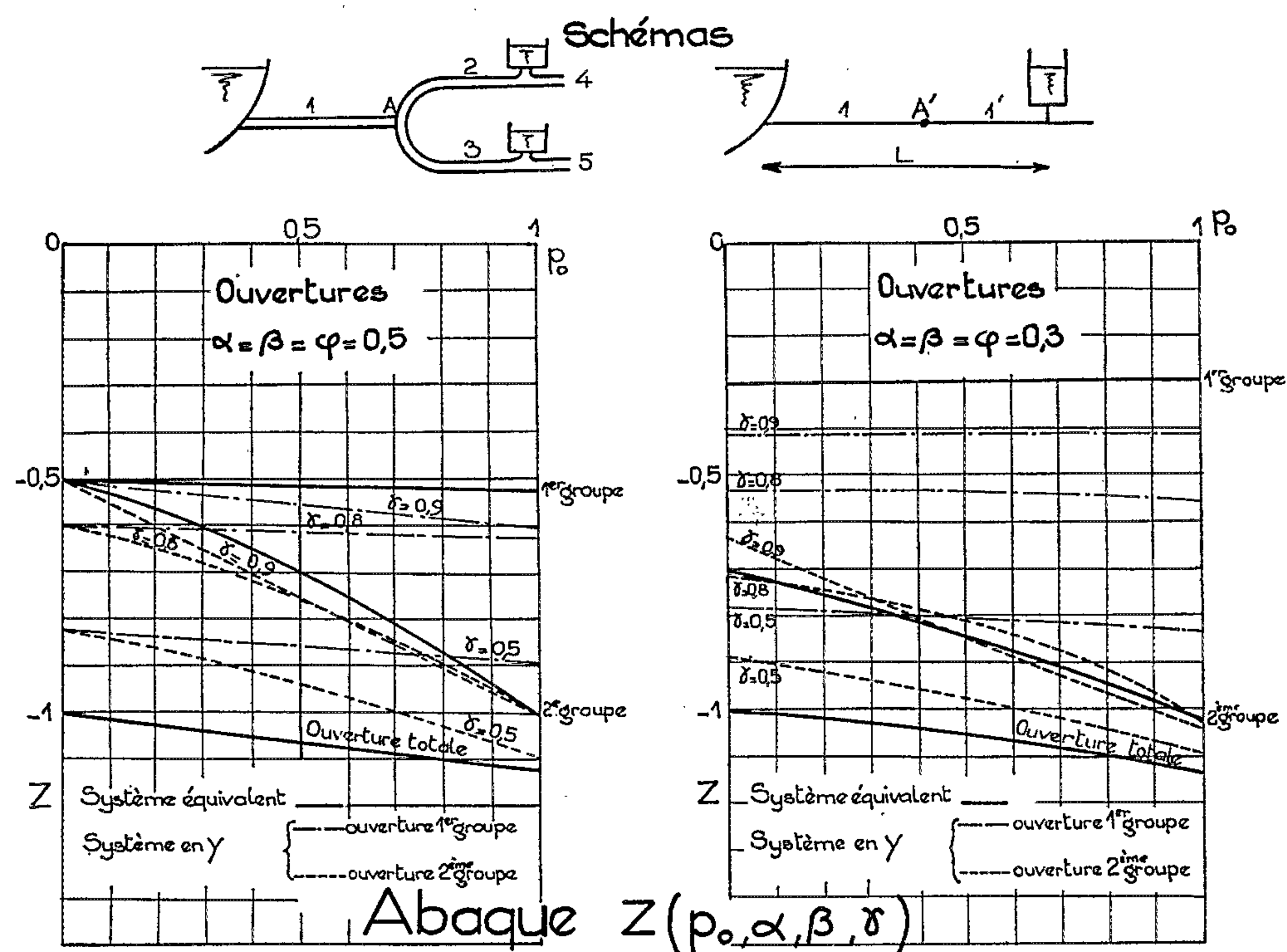
(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.*)

HYDRAULIQUE. — *Remarque sur l'étude simplifiée des mouvements transitoires dans un système galerie-cheminée en* Y. Note (*) de MM. **Claude Thirriot** et **Henri Barthet**, transmise par M. Léopold Escande.

Remarque sur l'amplitude des oscillations du plan d'eau dans un système à galerie-cheminée en Y, comparé à un système équivalent à galerie et cheminée uniques à la suite de manœuvres de fermeture ou d'ouverture.

Certaines installations hydroélectriques peuvent comporter un système galerie-cheminée en Y, où, sur une galerie alimentée par un réservoir amont, sont branchées deux galeries aboutissant chacune à une cheminée d'équilibre. Il est intéressant de comparer le fonctionnement transitoire de ce système se comportant comme un système oscillant couplé avec celui d'un système équivalent à galerie et cheminée uniques plus simple à étudier.

Nous avons admis certaines hypothèses simplificatrices pour établir l'équivalence entre les deux systèmes.



En régime permanent, nous admettons l'égalité des pertes de charge dans les tronçons 2 et 3 (*voir* schéma) du système en Y et 1′ du système équivalent.

Le terme d'inertie L/gf du système simplifié est celui de la galerie équivalente aux galeries 2 et 3 supposées en parallèle ([1]), telle que

$$\frac{f_1}{L_{1'}} = \frac{f_2}{L_2} + \frac{f_3}{L_3}.$$

En posant $L_1 = \gamma L$ et $L_{1'} = (1-\gamma) L$, ces hypothèses permettent d'écrire en affectant l'indice zéro au régime permanent et en appelant :
P_0, perte de charge dans la galerie unique;
P_i, perte de charge dans le tronçon caractérisé par l'indice i;

$$P_2 = (1-\gamma)\frac{P_0 Q_0^2}{Q_{20}^2}, \qquad P_3 = (1-\gamma)\frac{P_0 Q_0^2}{Q_{30}^2}$$

et en posant $Q_{20} = \beta Q_0$, $Q_{30} = (1-\beta) Q_0$:

$$\frac{f_2}{L_2} = \alpha \frac{f_1}{L_{1'}} = \alpha \frac{f_1}{(1-\gamma) L}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{f_3}{L_3} = \frac{1-\alpha}{1-\gamma}\frac{f_1}{L}.$$

Enfin, la section F de la cheminée du système équivalent est égale à la somme des sections des cheminées du système en Y, F_2 et F_3 et nous posons

$$F_2 = \varphi F, \qquad F_3 = (1-\varphi) F.$$

Avec ces données, les équations dynamiques et de continuité du système en Y s'écrivent

$$\frac{\gamma L}{g f_1}\frac{dQ_1}{dt} + \frac{1-\gamma}{\alpha}\frac{L}{g f_1}\frac{dQ_2}{dt} + \gamma P_0 Q_1^2 + (1-\gamma)\frac{P_0 Q_0^2}{Q_{20}^2} Q_2^2 + Z_2 = 0,$$

$$\frac{\gamma L}{g f_1}\frac{dQ_1}{dt} + \frac{1-\gamma}{1-\alpha}\frac{L}{g f_1}\frac{dQ_3}{dt} + \gamma P_0 Q_1^2 + (1-\gamma)\frac{P_0 Q_0^2}{Q_{30}^2} Q_3^2 + Z_3 = 0,$$

$$\varphi F \frac{dZ_2}{dt} = Q_2 - Q_4,$$

$$(1-\varphi) F \frac{dZ_3}{dt} = Q_3 - Q_5,$$

$$Q_1 = Q_2 + Q_3,$$

Q_4 et Q_5 étant les débits passant dans les turbines.

Soit Z^* et T, la surélévation maximale et la période du système à galerie et cheminée uniques,

$$Z^* = \frac{Q_0}{F}\sqrt{\frac{LF}{g f_1}}, \qquad T = 2\pi\sqrt{\frac{LF}{g f_1}}.$$

Posons

$$\frac{Q_1}{Q_0} = q_1 \frac{Q_2}{Q_{20}} = q_2 \frac{Q_3}{Q_{30}} = q_3 \frac{t}{T} = t' \frac{Z_2}{Z^*} = z_2 \frac{Z_3}{Z^*} = z_3 \frac{P_0 Q_0^2}{Z^*} = p_0.$$

Les équations ci-dessus s'écrivent en valeurs réduites :

$$\frac{\gamma}{2\pi}\frac{dq_1}{dt'} + \frac{1-\gamma}{2\pi\alpha}\beta\frac{dq_2}{dt'} + \gamma p_0 q_1^2 + (1-\gamma) p_0 q_2^2 + z_2 = 0,$$

$$\frac{\gamma}{2\pi}\frac{dq_1}{dt'}+\frac{1-\gamma}{2\pi(1-\alpha)}(1-\beta)\frac{dq_3}{dt'}+\gamma p_0 q_1^2+(1-\gamma)p_0 q_3^2+z_3=0,$$

$$q_1=\beta q_2+(1-\beta)q_3,$$

$$\frac{\varphi}{2\pi\beta}\frac{dz_2}{dt'}=q_2-q_4,$$

$$\frac{1-\varphi}{2\pi(1-\beta)}\frac{dz_3}{dt'}=q_3-q_5.$$

Étant donné la complexité du système différentiel, seule une intégration numérique est possible. Une interpolation au voisinage des changements de signe de la dérivée permet d'imprimer seulement les valeurs extrêmes.

Les cinq paramètres α, β, γ, φ, p_0 varient entre 0 et 1. Vu l'aspect des coefficients et leur signification, nous avons effectué les calculs dans les cas suivants, γ variant de 0,5 à 1 et p_0 de 0 à 1.

$\alpha=\beta=\varphi$ avec les valeurs 0,5 et 0,3 ;

$\beta=0{,}5\alpha$, $\beta=\varphi$ pour $\alpha=0{,}5$ et 0,3 ;

$\beta=2\alpha$, $\beta=\varphi$ pour $\alpha=0{,}3$.

Pour une manœuvre brusque des deux groupes et pour $\alpha=\beta=\varphi$ les oscillations sont en phase et identiques au système équivalent, ce qui pouvait être prévu en considérant les équations.

La fermeture partielle est moins dangereuse que la fermeture totale du système équivalent. L'étude analytique pour $p_0=0$ et $\alpha=\beta=\varphi$, la fermeture partielle ayant lieu sur la dérivation 2, montre que

$$z_2=(1-\alpha)\sqrt{1-\gamma}\sin\frac{2\pi}{\sqrt{1-\gamma}}t'+\alpha\sin 2\pi t',$$

$$z_3=-\alpha\sqrt{1-\gamma}\sin\frac{2\pi}{\sqrt{1-\gamma}}t'+\alpha\sin 2\pi t'.$$

En prenant $\gamma=0{,}5$, on observe que la superposition de l'harmonique de période $\sqrt{1-\gamma}$ produit le plus souvent une majoration de la surélévation maximale. Si γ est très proche de 1, cet harmonique constitue un bruit de haute fréquence provoquant une augmentation de valeur voisine de $(1-\alpha)\sqrt{1-\gamma}$.

L'ouverture d'un groupe à partir du repos provoque une descente nettement supérieure à la même manœuvre pour le système équivalent mais moins dangereuse que l'ouverture totale pour le système équivalent.

L'ouverture d'un deuxième groupe, souvent plus défavorable que la même manœuvre pour le système équivalent, peut être plus dangereuse que l'ouverture brusque totale pour le système équivalent (cas $\alpha=\beta=\varphi$ inférieur à 0,1, $\beta=0{,}5\alpha$ quel que soit α).

Pour $\beta=0{,}5$, les descentes maximales sont approximativement les mêmes dans les deux puits.

Les deux planches montrent les résultats obtenus dans le cas où $\alpha=\beta=\varphi$ et $\alpha=0{,}5$ ou 0,3.

Lorsqu'il y a dissymétrie, les oscillations peuvent être moins importantes dans la dérivation soumise à la manœuvre que dans l'autre branche.

En conclusion, ces remarques permettent d'attirer l'attention, suivant la valeur des paramètres, sur le danger de certaines manœuvres dans un système galerie-cheminée en Y par rapport aux mêmes manœuvres dans un système à galerie et cheminée uniques.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) L. ESCANDE, *Hydraulique générale*, III, 1943, p. 95 et 123 et *Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations de l'eau dans les chambres d'équilibre*, Gauthier-Villars, Paris, 1943, p. 223 à 245; C. THIRRIOT, H. BARTHET et G. BACON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1945.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Réponse d'une atmosphère excitée par une source acoustique étendue stationnaire.* Note (*) de M. **Pierre Souffrin**, présentée par M. André Lallemand.

On montre que les dimensions caractéristiques du mouvement sont augmentées par interférence et que le filtrage fait apparaître une pseudo-période.

En vue de l'étude du mouvement dans une atmosphère stellaire située au-dessus d'une zone convective, nous nous proposons de mettre en évidence les propriétés de ce mouvement qui sont liées à la structure spatiale des sources acoustiques. Les zones convectives stellaires étant caractérisées par des nombres de Rayleigh très élevés (10^{11} pour le Soleil), la convection y est turbulente, le mouvement étant *statistiquement stationnaire et homogène dans un plan horizontal.*

Nous représenterons donc l'excitation de la zone stable en nous donnant le mouvement sur un plan horizontal par ses caractéristiques statistiques, c'est-à-dire que nous nous donnons le mouvement « forcé » par la source et non la source elle-même.

Soit

$$\Phi_z(r, \tau) = \frac{\langle v_z(\underline{x}, t)\, v_z(\underline{x}+\underline{r}, t+\tau) \rangle}{\langle v_z^2(\underline{x}, t) \rangle} \tag{1}$$

la fonction d'autocorrélation spatiotemporelle de la composante verticale de la vitesse sur le plan d'altitude z.

Posons

$$F_z(\underline{k}, \omega) = N \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \iint_{-\infty}^{+\infty} dr_x\, dr_y\, e^{i(\underline{k}.\underline{r}+\omega\tau)} \Phi_z(\underline{r}, \tau). \tag{2}$$

Nous supposons $F_0(\underline{k}, \omega)$ donné. $F_z(\underline{k}, \omega)$ se déduit de $F_0(\underline{k}, \omega)$ par superposition de la façon suivante :

Si $F_z(\underline{k}, \omega; \underline{k}_0, \omega_0)$ est la solution correspondant à

$$F_0(\underline{k}, \omega) \propto \delta(k_x - k_{0x})\, \delta(k_y - k_{0y})\, \delta(\omega - \omega_0),$$

la solution pour un mouvement quelconque en $z = 0$ est

$$F_z(k, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{0x} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{0y}\, F_z(\underline{k}, \omega; \underline{k}_0, \omega_0). \tag{3}$$

Or il est bien connu que dans une atmosphère isotherme en $z = 0$

$$v_z(0) \propto \exp i\{\omega_0 t + k_{0x} x + k_{0y} y\},$$

on a

$$v_z(z) \propto \exp i[\omega_0 t + k_{0x} x + k_{0y} y \pm \varphi(\underline{k}_0, \omega_0)\, z],$$

où

$$\varphi^2(\underline{k}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{1}{4H^2} - k^2 + \frac{\gamma - 1}{\gamma^2} \frac{k^2 c^2}{\omega^2 H^2}, \tag{4}$$

c est la « vitesse du son », H l'échelle de hauteur, γ^{-1} la compressibilité; (3) s'écrit donc

$$F_z(\underline{k}, \omega) = F_0(\underline{k}, \omega) \, | e^{i\varphi z} |^2. \tag{5}$$

Dans le plan (k, ω), $|e^{i\varphi z}|^2$ vaut 1 si $\varphi^2 > 0$ et tend rapidement vers zéro quand z augmente si $\varphi^2 < 0$.

Si la « source » est statistiquement isotrope sur un plan horizontal, $F_0(\underline{k}, \omega)$ ne dépend que de k^2, et (2) devient pour $z \gg H$

$$\Phi_\infty(r, \tau) = N \int_{\mathcal{D}} d\omega \, dk \, J_0(kr) \, k \cos \omega\tau \, F_0(k, \omega), \tag{6}$$

où $\mathcal{D}$ est le domaine du plan (k, ω), où $\varphi^2 > 0$.

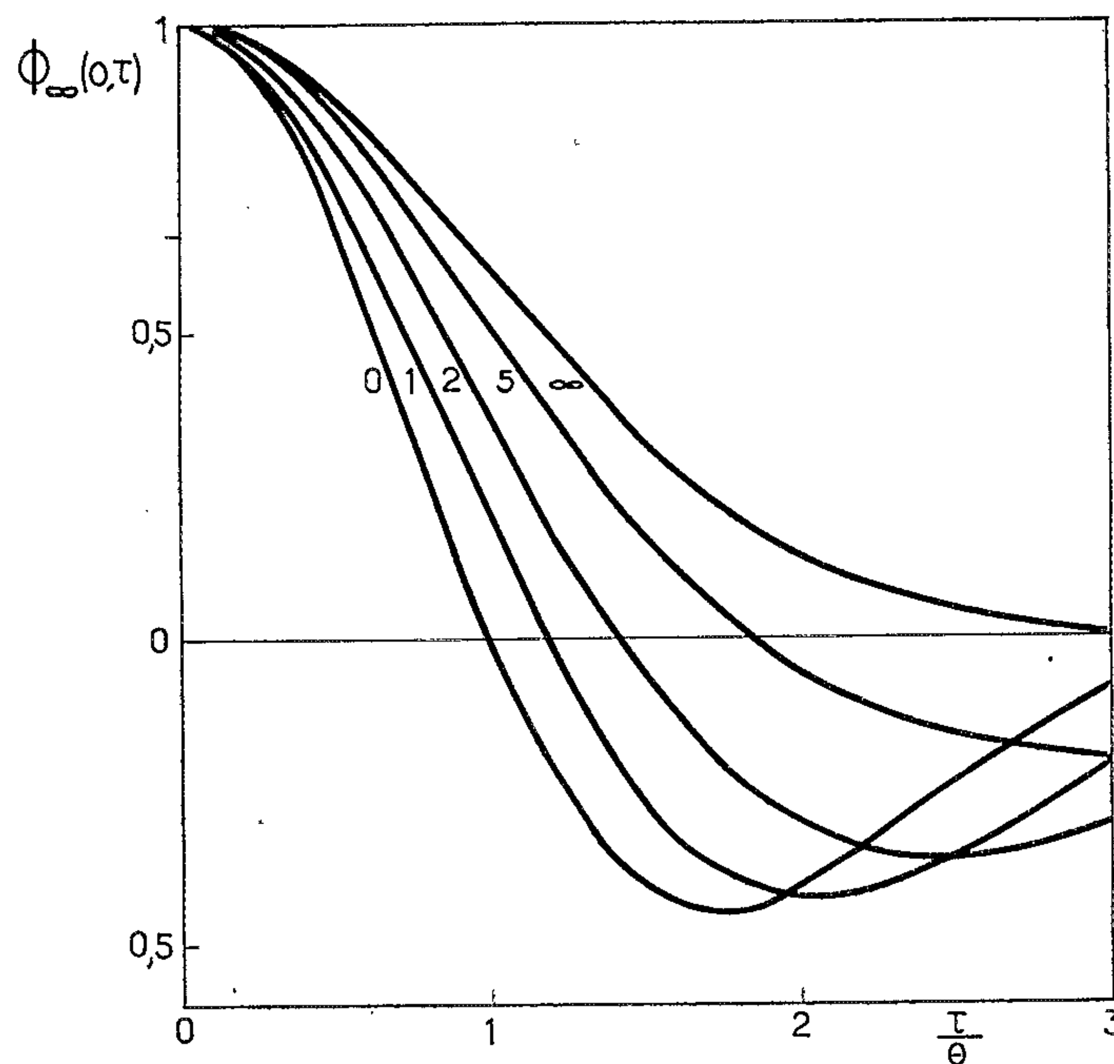


Fig. 1. — Autocorrélation temporelle à l'infini, pour différentes valeurs de la largeur relative $L/c\theta$ des éléments de la source.

Cas particulier du fluide homogène (gravité négligeable). — Si $H \to \infty$, (6) devient simplement

$$\Phi_\infty(r, \tau) = N \int_0^\infty d\omega \cos \omega\tau \int_0^{\frac{\omega}{c}} dk \, k \, J_0(kr) \, F_0(k, \omega). \tag{7}$$

En représentant par

$$F_0(k, \omega) = \exp - \frac{1}{2} (\omega^2 \theta^2 + k^2 L^2) \tag{8}$$

une source turbulente de « taille » L et de durée de vie θ, on obtient à partir de (7)

$$\Phi_\infty(o, \tau) = N\left[e^{-\frac{\tau^2}{2\theta^2}} - \frac{1}{\left(1+\frac{L^2}{c^2\theta^2}\right)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{\tau^2}{2\theta^2}\frac{c^2\theta^2}{L^2+c^2\theta^2}}\right]. \tag{9}$$

(9) met en évidence le résultat suivant (*fig.* 1) :

A grande distance de la source le mouvement devient pseudo-périodique, l'autocorrélation atteignant 0,44 pour $\tau \# 2\theta$ si la taille des éléments de la source est assez petite ($L < c\theta$).

De même,

$$\Phi_\infty(r, o) = N\int_0^{\infty} d\omega\, e^{-\frac{L^2+c^2\theta^2}{2c^2}\omega^2} \sum_{q=1}^{\infty} \left(\frac{L^2\omega}{cr}\right)^q J_q\left(\frac{\omega r}{c}\right), \tag{10}$$

où J_q sont les fonctions de Bessel d'ordre q.

Au premier ordre en $L/c\theta$, (10) s'écrit

$$\Phi_\infty(r, o) = e^{-\frac{r^2}{8c^2\theta^2}}\left\{I_0\left(\frac{r^2}{8c^2\theta^2}\right) - I_1\left(\frac{r^2}{8c^2\theta^2}\right)\right\}, \tag{11}$$

I_0 et I_1 étant les fonctions de Bessel modifiées.

La figure 2 illustre la formule (11) :

Si les éléments de la source sont assez petits ($L < c\theta$), la taille des éléments turbulents tend vers $c\theta$ quand on s'éloigne de la source.

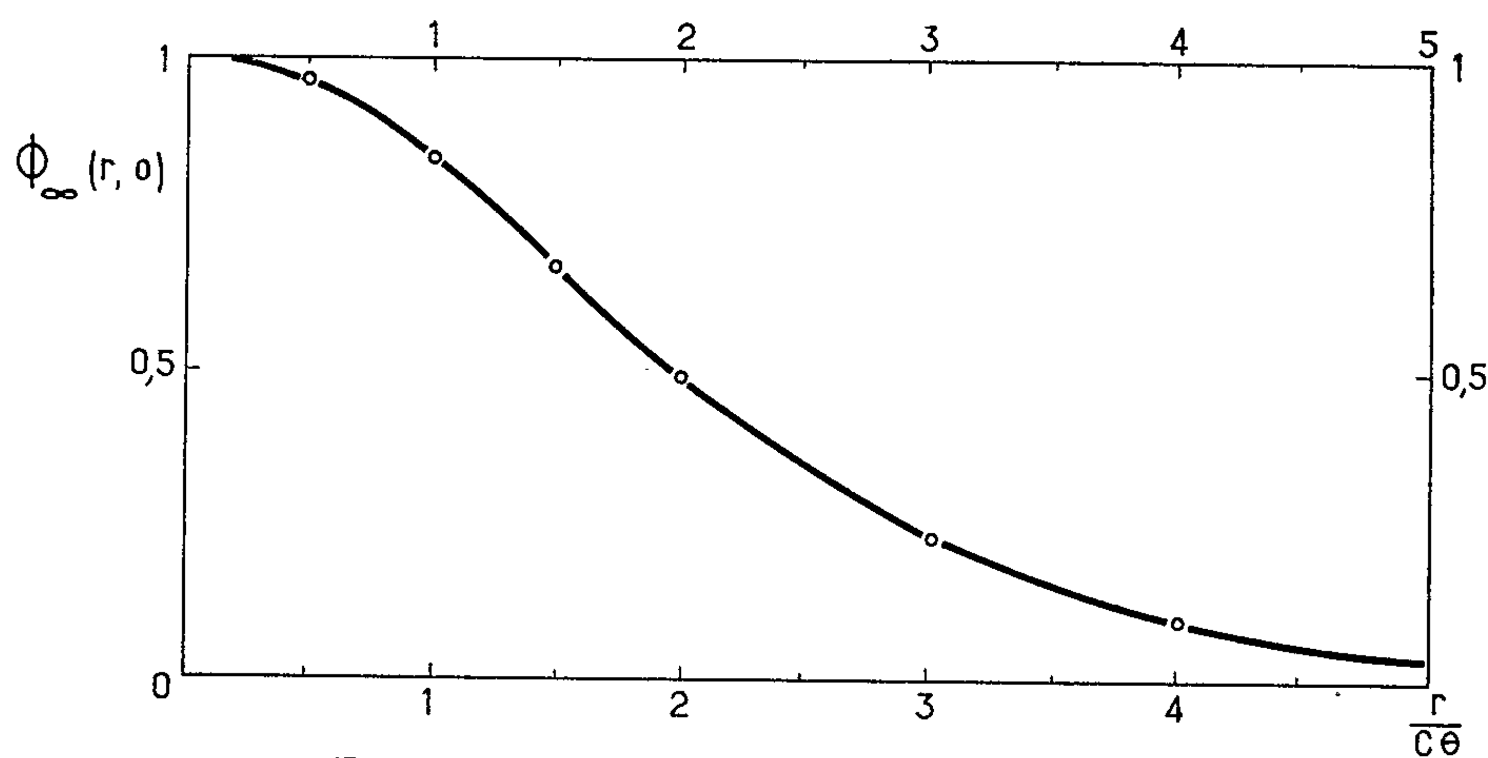


Fig. 2. — Autocorrélation spatiale à l'infini, pour une source constituée de petits éléments : $L \lessdot c\theta$.

En conclusion, on voit que dans un fluide homogène, donc sans fréquence de coupure intrinsèque, *la structure étendue de la source* acoustique *crée* à grande distance :

a. Une augmentation des dimensions caractéristiques de la structure horizontale du mouvement;

b. Un caractère oscillatoire dans le temps, le spectre de puissance présentant un maximum ω_m tel que

$$\omega_m^2 = 2\frac{c^2}{L^2}\log_e\left(1 + \frac{L^2}{c^2\theta^2}\right), \qquad (12)$$

où L et θ sont la « dimension » et la « durée de vie » caractéristiques de la source.

L'interprétation géométrique de ces résultats est simple :

Dans un diagramme $(k, \omega/c)$, la source est représentée par une densité de probabilité $F_0(k, \omega)$. Les points situés au-dessous de la diagonale correspondent à des ondes obliques se propageant sans amortissement, et la densité $F_z(k, \omega)$ reste indépendante de z pour $k < \omega/c$. Les points situés au-dessus de la diagonale correspondent à des ondes stationnaires amorties dont l'amplitude tend vers zéro loin de la source. Le spectre de puissance (densité projetée sur $O\omega$) est donc pondéré par un facteur ω^2. Le spectre de la structure horizontale (densité projetée sur Ok), est au contraire enrichi aux petits nombres d'ondes quand z augmente. On voit que les résultats obtenus plus haut avec un $F_0(k, \omega)$ très particulier sont qualitativement très généraux.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) C. Eckart, *Hydrodynamics of oceans and atmospheres*, Pergamon Press, 1960.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

RELATIVITÉ RESTREINTE. — *La distribution de la masse de l'énergie potentielle électrostatique.* Note (*) de M. **René Lucas**, Membre de l'Académie.

Dans une Note ci-après ([1]), M. Léon Brillouin pose le problème de l'évaluation de la masse représentant une énergie potentielle d'interaction électrostatique et la distribution de cette masse. L'application de la loi d'Einstein (équivalence masse-énergie) est associée par lui à la conception développée par Faraday et Maxwell suivant laquelle la densité en volume de l'énergie électrostatique $F^2/8\pi$ (F, champ électrique) s'accompagne d'une densité de masse $(1/C^2)(F^2/8\pi)$. Une difficulté se présente lorsqu'on adopte ce dernier point de vue. Si l'on évalue le moment d'inertie par rapport à un axe de rotation, d'un conducteur électrisé, on trouve en effet un moment d'inertie infini.

D'autre part à la conception de Faraday-Maxwell s'oppose celle qui envisage la localisation de l'énergie aux charges électriques elles-mêmes et non aux champs créés par ces charges.

Nous nous proposons de montrer ici comment peut se traiter le problème posé par M. Léon Brillouin en adoptant la conception de la localisation de la masse-énergie aux charges électriques.

Soit V le potentiel, ρ la densité cubique de charge électrique. Dans les régions d'espace où se trouvent les charges électrisées, l'énergie présente est

$$E = \frac{1}{2}\iiint V\rho\, d\omega \qquad (d\omega,\ \text{élément de volume}).$$

La loi d'Einstein conduit à écrire

$$E = \iiint \mu C^2\, d\omega$$

(C, vitesse de la lumière et μ densité cubique de masse).

Le principe de localisation de l'énergie aux charges donne en tout point :

$$\mu = \frac{V\rho}{2C^2}.$$

La connaissance de la distribution du potentiel et des densités ρ donne de suite la distribution des masses.

Appliquée à un conducteur électrisé en équilibre la relation précédente conduit à une valeur de supplément de moment d'inertie autour d'un axe de rotation qui reste fini ce qui lève la difficulté évoquée précédemment.

Soient, d'autre part, deux conducteurs électrisés 1 et 2, porteurs des charges Q_1 et Q_2, de potentiels V_1 et V_2. Entre ces quatre grandeurs existent les relations

$$Q_1 = C_{11}V_1 + C_{21}V_2,$$
$$Q_2 = C_{22}V_2 + C_{12}V_1$$

(C_{11} et C_{12}, coefficients de capacité; $C_{12}=C_{21}$, coefficients d'influence).

Les lois de l'électrostatique permettent de calculer ces coefficients à partir des configurations des deux conducteurs 1 et 2 et de leur position relative.

Il n'y a ici que des charges électrisées en surface. Pour le conducteur 1 par exemple, la densité superficielle de masse μ_1 dépendra de la densité superficielle σ_1 de charge électrique par la relation

$$\mu_1=\frac{V_1\sigma_1}{2C^2}$$

et pour le conducteur 2 on aura de même

$$\mu_2=\frac{V_2\sigma_2}{2C^2}.$$

Comme V_1 et V_2 sont constants à la surface des conducteurs on voit de suite que *la distribution en surface des masses suivra à un coefficient constant près* $V/2C^2$ *la distribution des charges électriques.*

Pour chaque conducteur 1 et 2 on aura donc en faisant les intégrales de surface

$$M_1=\iint \mu_1\,ds=\iint \frac{V_1\sigma_1}{2C^2}\,ds=\frac{1}{2C^2}V_1Q_1,$$
$$M_2=\int \mu_2\,ds=\iint \frac{V_2\sigma_2}{2C^2}\,ds=\frac{1}{2C^2}V_2Q_2.$$

Supposons les conducteurs à très grande distance l'un de l'autre et soient $V_{10}\,V_{20}$ leurs potentiels et $M_{10}M_{20}$ les masses d'énergie relatives à chacun. Les changements de masse

$$M_1-M_{10}=\frac{1}{2C^2}(V_1-V_{10})\,Q_1$$

et

$$M_2-M_{20}=\frac{1}{2C^2}(V_2-V_{20})\,Q_2$$

sont nécessairement égales car chacune représente la masse associée au demi travail mécanique nécessaire pour éloigner l'un ou l'autre les conducteurs à l'infini.

On retrouve dans le cas des conducteurs le résultat signalé par M. Léon Brillouin. Les changements de masse dus à l'énergie potentielle se répartissent également entre les deux conducteurs.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) L. Brillouin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2361.

RELATIVITÉ RESTREINTE. — *L'énergie potentielle et sa masse.*
Note (*) de M. **Léon Brillouin**, présentée par M. René Lucas.

En théorie relativiste, toute énergie possède une masse, mais il semble qu'on ait omis de parler de la masse de l'énergie potentielle. Les fondateurs de la relativité passent cette question sous silence !

La difficulté, c'est de savoir où localiser cette masse. Pour créer une énergie potentielle, il faut au moins deux corps en présence; comment doit-on répartir, entre ces deux corps, la masse correspondante ?

Précisons le problème, et considérons deux charges électriques Q, Q', au repos, distantes l'une de l'autre de r_0. Chacune des charges produit un champ de Coulomb. Prenons un point M de l'espace, et soient r, r' les distances de M à Q et Q'. Le champ résultant en M est

$$\vec{F} = \frac{Q}{r^2}\vec{r^0} + \frac{Q'}{r'^2}\vec{r'^0}, \tag{1}$$

formule où $\vec{r^0}$ et $\vec{r'^0}$ représentent des vecteurs unités dans les directions $\vec{r}$, $\vec{r'}$. Dans la théorie de Faraday-Maxwell, ce champ possède une densité d'énergie

$$\varepsilon = \frac{|F|^2}{8\pi} = \frac{1}{8\pi}\left[\frac{Q^2}{r^4} + \frac{Q'^2}{r'^4} + 2\frac{QQ'}{r^2 r'^2}\cos\theta\right], \tag{2}$$

où θ est l'angle des deux vecteurs $\vec{r}$, $\vec{r'}$. Le premier terme (en Q^2) intégré dans tout l'espace, contribue à la masse propre M de la charge Q. Le second terme (en Q'^2) donne une contribution à la masse propre M' de Q'. Ces deux contributions ne sont finies que si les dimensions des charges Q et Q' sont finies; pour des charges strictement ponctuelles, les masses seraient infinies.

Le terme mixte (en QQ') s'intègre aisément, reste toujours fini, et donne l'énergie potentielle

$$\varepsilon_{\text{pot}} = \frac{QQ'}{r_0}. \tag{3}$$

Cette énergie potentielle apparaît ainsi comme répartie dans tout l'espace, entre les charges QQ' et tout autour. La densité d'énergie (terme QQ') devient infinie sur Q et Q' ($r = 0$ ou $r' = 0$). Il y a symétrie complète entre les deux charges et par conséquent il semble logique d'admettre que la masse de l'énergie potentielle se partage également entre les charges Q et Q'.

Nous voici conduit à une *renormalisation des masses*. Appelons M_0 la masse propre de Q, supposée isolée dans l'espace. Soit M'_0 la masse propre de Q', isolée. Lorsque ces deux charges sont en présence, il faut réviser les masses et prendre, comme masses au repos :

$$M = M_0 + \frac{1}{2c^2}\frac{QQ'}{r_0}, \qquad M' = M'_0 + \frac{1}{2c^2}\frac{QQ'}{r_0}. \tag{4}$$

Suivant les signes de Q et Q′, la correction est positive ou négative. Cette renormalisation modifie toute la mécanique relativiste, et n'a (à ma connaissance) jamais été envisagée dans les traités classiques de la Relativité.

En théorie quantique, la renormalisation des masses a été trouvée indispensable (1) (Lamb, Bethe, Schwinger). Elle porte non seulement sur l'énergie potentielle, mais aussi sur toutes les énergies liées aux spins. Le but de cette Note est de montrer que le problème se posait déjà en mécanique relativiste classique, et avait été omis par inadvertance.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) Mémoires réunis en volume par J. Schwinger, *Quantum Electrodynamics*, Dover, New-York, 1958.

RELATIVITÉ. — *Diffusion du rotationnel dans les fluides visqueux incompressibles.* Note (*) de M. **Guy Pichon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Le système des équations auquel satisfait le rotationnel ne contient comme dérivées secondes que des dérivées d'espace, rappelant ainsi l'équation classique de diffusion.

Le tenseur impulsion-énergie. — Sur la variété V^4 de la Relativité générale, le schéma visqueux peut être décrit par le tenseur

$$T_{\alpha\beta} = w u_\alpha u_\beta - \pi g_{\alpha\beta} + 2\mu\varepsilon_{\alpha\beta} \qquad (\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3),$$

où u_α est un vecteur unitaire orienté dans le temps, $g_{\alpha\beta}$ les coefficients de la métrique, w un terme d'enthalpie, π un terme de pression, $\mu\varepsilon_{\alpha\beta}$ un tenseur de viscosité. Nous nous limitons aux mouvements isentropiques du fluide et nous supposons que w est une fonction de π donnée par la thermodynamique. Pour définir $\varepsilon_{\alpha\beta}$ nous introduisons un indice F par la relation $dF/F = d\pi/w$. Cet indice coïncide lorsque le fluide est incompressible avec celui qu'introduit A. Lichnerowicz ([1]).

Introduisant le projecteur d'espace associé à u_α, soit

$$\gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta$$

et posant $C_\alpha = Fu_\alpha$ nous prenons

$$2\mu\varepsilon_{\alpha\beta} = \mu\gamma_\alpha^\rho\gamma_\beta^\sigma K_{\rho\sigma} = \mu\gamma_\alpha^\rho\gamma_\beta^\sigma[\nabla_\rho C_\sigma + \nabla_\sigma C_\rho],$$

μ étant une constante.

Avec A. Lichnerowicz nous introduirons comme rotationnel le tenseur

$$\Omega_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha C_\beta - \nabla_\beta C_\alpha.$$

Les équations du mouvement prennent alors la forme

$$(1) \qquad \gamma_\beta^\rho \nabla_\alpha T^\alpha_{.\rho} \equiv \frac{w}{F^2} C^\alpha \Omega_{\alpha\beta} + 2\mu\gamma_\beta^\rho \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\rho} = 0$$

et l'équation de continuité s'écrit

$$(2) \qquad u^\beta \nabla_\alpha T^\alpha_{.\beta} \equiv \frac{w}{F} \nabla_\alpha C^\alpha + u^\alpha \partial_\alpha (w - 2\pi) + 2\mu u^\beta \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\beta} = 0.$$

Le problème de Cauchy. — Pour un tel schéma les variétés caractéristiques sont solution de l'une ou l'autre des trois équations

$$g^{\alpha\beta}\partial_\alpha f \partial_\beta f = 0, \qquad u^\alpha \partial_\alpha f = 0, \qquad \gamma^{\alpha\beta}\partial_\alpha f \partial_\beta f = 0.$$

Le fluide visqueux incompressible. — Nous dirons avec A. Lichnerowicz que le fluide est incompressible si $\nabla_\alpha C^\alpha = 0$. Remarquons que, d'après la forme de l'équation de continuité, on n'a plus comme pour le fluide parfait $w - 2\pi = \text{Cte}$. Cette relation, comme l'a montré A. Lichnerowicz, était indispensable dans une théorie relativiste du fluide parfait incompressible car elle limitait la vitesse de propagation des ondes acoustiques.

Ces ondes n'apparaissant pas dans les fluides visqueux, il n'y a aucun inconvénient à ce qu'elle ne soit plus satisfaite.

Pour établir les équations de diffusion de Ω nous appliquons l'opérateur de différentiation extérieure au premier membre de (1) et nous ne conserverons que les termes principaux, c'est-à-dire ceux qui renferment les dérivées premières et secondes de Ω. Pour traduire que deux expressions A et B ne diffèrent que par des dérivées de Ω d'ordre inférieur ou égal à p, nous écrirons $A \overset{(p)}{\sim} B$.

Il vient d'abord

$$\nabla_\lambda\left(\frac{w}{F^2} C^\alpha \Omega_{\alpha\beta}\right) - \nabla_\beta\left(\frac{w}{F^2} C^\alpha \Omega_{\alpha\lambda}\right)$$
$$= \frac{w}{F^2} C^\alpha \nabla_\alpha \Omega_{\lambda\beta} + \frac{w}{F^2}(\Omega_{\alpha\beta}\nabla_\lambda C^\alpha - \Omega_{\alpha\lambda}\nabla_\beta C^\alpha) + C^\alpha \Omega_{\alpha\beta}\,\partial_\lambda\left(\frac{w}{F^2}\right) - C^\alpha \Omega_{\alpha\lambda}\,\partial_\beta\left(\frac{w}{F^2}\right).$$

Cette expression généralise le premier membre de l'équation relativiste d'Helmholtz obtenue par Y. Bruhat [2].

Pour calculer

$$2\,\nabla_\lambda(\gamma^\rho_\beta \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\rho}) - 2\,\nabla_\beta(\gamma^\rho_\lambda \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\rho}),$$

nous remarquons d'abord que, d'après l'équation (2),

$$u^\beta \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\beta} \overset{(0)}{\sim} 0$$

si bien qu'il nous suffit de calculer

$$A_{\lambda\beta} \equiv \nabla_\lambda \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\beta} - \nabla_\beta \nabla_\alpha \varepsilon^\alpha_{.\lambda}.$$

Au cours de ce calcul apparaissent les dérivées du tenseur de déformation $K_{\rho\mu}$. Pour pouvoir tout exprimer en fonction des dérivées de Ω nous dérivons l'équation de continuité, ce qui nous donne

$$2\,(\nabla^\alpha C^\rho)\,\nabla_\lambda K_{\alpha\rho} \overset{(0)}{\sim} C^\alpha \nabla_\lambda \Omega_{\alpha\rho}\left[\frac{2}{F^2} C^\sigma \nabla_\sigma C^\rho + \frac{1}{F^2} C^\sigma \nabla^\rho C_\sigma + K^\rho\right]$$

et il vient alors, en posant $K_\alpha = (\partial_\alpha\ F/F)$,

$$2\,A_{\lambda\beta} \overset{(0)}{\sim} \gamma^{\alpha\rho}\nabla_\alpha\nabla_\rho\Omega_{\lambda\beta} - [K^\alpha + 2\,u^\rho\nabla_\rho u^\alpha]\,\nabla_\alpha\Omega_{\lambda\beta}$$
$$- 2\,\frac{C^\alpha}{F^2}[(\nabla^\rho C_\beta)\,\nabla_\lambda\Omega_{\alpha\rho} + (\nabla_\lambda C^\rho)\,\nabla_\rho\Omega_{\alpha\beta} - (\nabla^\rho C_\lambda)\,\nabla_\beta\Omega_{\alpha\rho} - (\nabla_\beta C^\rho)\,\nabla_\rho\Omega_{\alpha\lambda}]$$
$$- [\nabla^\rho u^\alpha + u^\alpha u^\sigma \nabla_\sigma u^\rho]\,[u_\beta\nabla_\lambda\Omega_{\alpha\rho} - u_\lambda\nabla_\beta\Omega_{\alpha\rho}].$$

Si bien que le système d'équations qui régissent la diffusion de Ω s'écrit

$$\boxed{\gamma^{\alpha\rho}\nabla_\alpha\nabla_\rho\Omega_{\lambda\beta} + A^{\sigma\alpha\rho}_{\lambda\beta}\nabla_\sigma\Omega_{\alpha\rho} + B_{\lambda\beta} = 0,}$$

où l'on a posé

$$A^{\sigma\alpha\rho}_{\lambda\beta} = g^\alpha_\lambda g^\rho_\beta\left[\frac{w}{\mu F^2} C^\sigma - K^\sigma - 2\,u^\nu\nabla_\nu u^\sigma\right]$$
$$- \frac{2}{F^2} C^\alpha [g^\sigma_\lambda \nabla^\rho C_\beta - g^\sigma_\beta \nabla^\rho C_\lambda + g^\rho_\beta \nabla_\lambda C^\sigma - g^\rho_\lambda \nabla_\beta C^\sigma]$$
$$- [\nabla^\rho u^\alpha + u^\alpha u^\nu \nabla_\nu u^\rho]\,[u_\beta g^\sigma_\lambda - u_\lambda g^\sigma_\beta].$$

et où $B_{\lambda\beta}$ ne renferme aucune dérivée de Ω.

Il est remarquable que les seules dérivées secondes soient des dérivées d'espace (puisqu'elles proviennent de l'opérateur $\gamma^{\alpha\rho}\,\nabla_\alpha\,\nabla_\rho$).

En introduisant un laplacien d'espace $\dot{\Delta}$ dont la partie principale serait l'opérateur $\gamma^{\alpha\rho}\,\nabla_\alpha\,\nabla_\rho$ on obtiendrait ainsi un système d'équations résolues par rapport aux expressions $(\dot{\Delta}\Omega)_{\lambda\beta}$.

Étude des termes en dérivée première. — Dans une théorie un peu moins fine, on peut faire $F = 1$ dans l'expression de $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et prendre comme rotationnel $\Omega_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha\, u_\beta - \nabla_\beta\, u_\alpha$. L'expression de $A^{\sigma\alpha\rho}_{\lambda\beta}$ s'obtient alors en remplaçant dans l'expression initiale F par 1, C_α par u_α, K_α par 0. D'autre part, toute dérivée covariante ∇_ρ peut s'écrire

$$\nabla_\rho = g^\alpha_\rho \nabla_\alpha = (\gamma^\alpha_\rho + u_\rho u^\alpha)\,\nabla_\alpha,$$

ce qui permet de mettre en évidence dans les dérivées premières celles qui se font le long des lignes horaires.

Les équations qui régissent la diffusion de Ω s'écrivent alors

$$\gamma^{\alpha\rho}\nabla_\alpha\nabla_\rho\Omega_{\lambda\beta} + \left[\frac{w}{\mu} g^\alpha_\lambda g^\sigma_\beta - 2u^\alpha(u_\lambda \nabla^\rho u_\beta - u_\beta \nabla^\rho u_\lambda)\right] u^\sigma \nabla_\sigma \Omega_{\alpha\rho} + \theta_{\lambda\beta} = 0,$$

où $\theta_{\lambda\beta}$ ne renferme plus que des dérivées premières d'espace de Ω.

Considérons alors l'expression

$$\frac{w}{\mu} g^\alpha_\lambda g^\rho_\beta - 2u^\alpha(u_\lambda \nabla^\rho u_\beta - u_\beta \nabla^\rho u_\lambda) \tag{3}$$

et nous plaçant dans le cadre de la Relativité restreinte, cherchons sa partie principale dans son développement en série de $1/c$ (c, vitesse de la lumière). L'équation de dimension de μ est $[\mu] = ML^{-1}\,T^{-1}$ et l'on constate que pour $\lambda = i$ et $\beta = j$ $(i, j, \ldots = 1, 2, 3)$, l'expression (3) est équivalente à $(w/\mu)\; g^\alpha_i\; g^\rho_j$ à des termes en $1/c^1$ près.

Les trois premières équations, c'est-à-dire celles dans lesquelles β et λ ne prennent que les valeurs 1, 2, 3 ont donc pour partie principale à des termes en $1/c^1$ près

$$(w u^\sigma \nabla_\sigma + \mu\gamma^{\alpha\rho}\nabla_\alpha\nabla_\rho)\;\Omega_{ij}.$$

Ce sont ces équations qu'il convient de rapprocher des équations classiques.

(*) Séance du 13 avril 1964.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(2) Y. Bruhat, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 86, 1958.

(*Laboratoire de Mécanique, Faculté des Sciences de Caen.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Solutions singulières et théorie de la fusion.* Note (*) de M. **Thiounn Mumm**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient ψ_1 et ψ_2 deux fonctions d'onde de deux corpuscules A_1 et A_2 de masses propres respectivement m_1 et m_2 vérifiant, pour simplifier notre raisonnement, les équations

$$(1)\qquad (\square - k_1^2)\psi_1 = 0, \qquad k_1 = \frac{2\pi}{h} m_1 c,$$

$$(2)\qquad (\square - k_2^2)\psi_2 = 0, \qquad k_2 = \frac{2\pi}{h} m_2 c.$$

La particule A, résultat de la fusion des particules A_1 est A_2 aura pour fonction d'onde

$$(3)\qquad \psi = \psi_1\psi_2,$$

ψ doit vérifier d'autre part, l'équation

$$(4)\qquad (\square - K^2)\psi = 0,$$

où K est une certaine fonction de k_1 et k_2 seulement.

Il est facile de voir qu'une condition nécessaire de compatibilité est que nous ayons

$$(5)\qquad \frac{2g^{\sigma\sigma}\partial_\sigma\psi_1\,\partial_\sigma\psi_2}{\psi_1\psi_2} = f(k_1, k_2)$$

où $g^{\sigma\sigma}$ est la matrice diagonale correspondant à l'opérateur d'Alembert $\square$ et où $f(k_1, k_2)$ est une fonction des k_1 et k_2.

La relation (5) est vérifiée dans le cas où ψ_1 et ψ_2 sons des solutions ondes planes; alors :

$$f(k_1, k_2) = 2k_1k_2$$

et, par suite

$$(6)\qquad K^2 = (k_1 + k_2)^2.$$

Étudions maintenant le cas des solutions singulières. Soit une trajectoire Γ parcourue par une particule A et soit M la position de A à l'instant t. Nous désignons par $M(t)$ ce point de Γ. Soit D une fonction de x, y, z, t astreinte à être nulle en $M(t)$. Naus avons montré dans notre thèse que les parties principales des solutions des équations (1) et (2), singulières en $M(t)$, sont de la forme

$$(7)\qquad u_1 = \frac{\omega_1}{D}, \qquad u_2 = \frac{\omega_2}{D},$$

où ω_1 et ω_2 sont deux fonctions arbitraires des x, y, z, t et où D doit vérifier, en outre, l'équation

$$\Box\left(\frac{1}{D}\right)=0.$$

Alors la condition (5) exige que nous ayons

$$[g^{\sigma\sigma}(\partial_\sigma D)^2]_{M(t)}=0. \qquad (8)$$

Or, dans notre thèse nous avons montré que (8) ne peut être vérifiée que pour des particules se déplaçant à la vitesse c de la lumière.

Donc la fusion de deux solutions singulières est en général impossible.

Mais dans notre thèse nous avons montré que

$$[g^{\sigma\sigma}\partial_\sigma D v_\sigma]_{M(t)}=0, \qquad (9)$$

où v_σ sont les composantes de la vitesse. Or si ψ_1 est une solution singulière et ψ_2 est une solution onde plane par exemple, la relation (9) est vérifiée. Donc dans ce cas la fusion des deux solutions pour former une fonction d'onde d'une nouvelle particule est en général possible.

Nous allons donner deux exemples. Nous prenons $c=1$.

Premier exemple :

$$\psi_1=\frac{a}{r}e^{ik_1t},\qquad a=\text{Cte},$$
$$\psi_2=b\,e^{ik_2t},\qquad b=\text{Cte};$$

alors

$$\psi=\frac{ab}{r}e^{i(k_1+k_2)t},$$

et ψ vérifie l'équation

$$(\Box-K^2)\psi=0,\qquad \text{où}\quad K^2=(k_1+k_2)^2.$$

Deuxième exemple :

$$\psi_1=\frac{a}{r}e^{\sqrt{k_1^2-k_1'^2}}e^{ik_1't},\qquad (a,\,k_1'=\text{Cte}),$$
$$\psi_2=b\,e^{ik_2t},\qquad b=\text{Cte};$$

alors

$$\psi=\frac{ab}{r}e^{\sqrt{k_1^2-k_1'^2}}e^{(k_1'+k_2)t}$$

qui vérifie l'équation

$$(\Box-K^2)\psi=0,\qquad \text{où}\quad K^2=k_1^2+k_2^2+2k_1'k_2 \qquad (9)$$

ou, si nous revenons aux masses propres,

$$M^2=m_1^2+m_2^2+2\varepsilon_1 m_2\qquad\left(\varepsilon_1=\frac{2\pi}{h}k_1'\right), \qquad (10)$$

et nous trouvons que la masse propre de la particule A n'est plus la somme des masses propres des particules A_1 et A_2.

Pour interpréter la relation (10), considérons dans le système de coordonnées du laboratoire, la particule A_2 de masse propre m_2 au repos et la particule A_1 de masse propre m_1 avec la quantité de mouvement p_1. Soit donc ε_1 l'énergie totale de A_1 avec

$$\varepsilon_1^2 = m_1^2 + p_1^2.$$

Donc l'énergie totale du système des particules A_1 et A_2 calculée dans le système du laboratoire est E :

$$E = \varepsilon_1 + m_2.$$

D'autre part, nous savons que pour une particule isolée, la masse propre est un invariant et il existe la relation suivante entre cette masse propre, son énergie ε et sa quantité de mouvement p :

$$m^2 = \varepsilon^2 - p^2.$$

Dans le cas d'un système de r particules, d'énergies respectives ε_r et de quantités de mouvement p_r, l'invariant correspondant à m est M, avec

$$M^2 = (\Sigma\varepsilon_r)^2 - (\Sigma p_r)^2.$$

M peut donc être considéré comme une sorte de masse propre du système des r particules. Il est égal à l'énergie (exprimée dans notre système d'unités où $c = 1$) calculée dans le système de coordonnées du centre de masse des r particules.

Donc dans le cas des deux particules A_1 et A_2 considérées plus haut, nous avons

$$M^2 = (m_2 + \varepsilon_1)^2 - p_1^2 = m_1^2 + m_2^2 + 2\varepsilon_1 m_2$$

et nous retrouvons la relation (10).

(*) Séance du 22 juin 1964.

(28, *Rue de Penthièvre, Sceaux, Seine.*)

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Étude du caractère complet des solutions de l'équation de Schrödinger dans le plan du moment angulaire complexe.* Note (*) de MM. **Guy Burdet**, **Jacques Dufour** et **Maurice Giffon**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons établi une relation de fermeture dans le plan du moment angulaire complexe montrant le caractère complet de l'ensemble des solutions de Jost de l'équation de Schrödinger modifiées par le facteur r^{-1}.

Pour prouver le caractère complet des solutions de l'équation de Schrödinger dans le plan du moment angulaire complexe, nous utilisons une méthode identique à celle utilisée par Jost et Kohn [1] pour l'établir dans le plan k.

Nous considérons l'intégrale

$$(1)\qquad I(k, r) = \int_{\Gamma} \lambda\, d\lambda \int_0^{\infty} \frac{h(r')}{rr'} \frac{f(\lambda, -k, r_>)\, \varphi(\lambda, k, r_<)}{f(\lambda, -k)}\, dr',$$

où :

$h(r')$ est une fonction arbitraire conservant un sens à l'intégrale; $f(\lambda, -k, r)$ est la solution de Jost définie par

$$\lim_{r \to \infty} f(\lambda, -k, r)\, e^{-ikr} = 1\ ;$$

(φ, k, r) est la solution régulière définie par

$$\lim_{r \to 0} \varphi(\lambda, k, r)\, r^{-\lambda - \frac{1}{2}} = 1\ ;$$

Γ est un contour comprenant l'axe $\mathrm{Re}\,\lambda = 0$ fermé par un demi-cercle de rayon infiniment grand dans le demi-plan $\mathrm{Re}\,\lambda > 0$.

Nous supposons que le potentiel est régulier, c'est-à-dire que les deux premiers moments absolus existent, ceci entraîne [Regge [2]] que les fonctions $\varphi(\lambda, k, r)$ et $f(\lambda, -k, r)$ sont holomorphes dans $\mathrm{Re}\,\lambda \geq 0$. Dans ces conditions, les seuls pôles de l'intégrant sont les zéros α_i de la fonction de Jost $f(\lambda, -k)$.

L'évaluation de l'intégrale (1) par la méthode des résidus conduit à

$$(2)\qquad I(k, r) = i\pi \sum_j \int_0^{\infty} \frac{h(r')}{rr'} \frac{f(\alpha_j, -k, r)\, f(\alpha_j, -k, r')}{M^2(\alpha_j, k)}\, dr',$$

où nous avons posé

$$(3)\qquad M^2(\alpha_j, k) = \int_0^{\infty} \frac{f^2(\alpha_j, -k, r)}{r^2}\, dr.$$

Nous pouvons aussi calculer l'intégrale sur le contour :

Sur l'axe $\mathrm{Re}\,\lambda = 0$, nous obtenons, du fait des propriétés de symétrie de l'intégrant :

$$(4)\qquad \int_{i\infty}^{-i\infty} \lambda\, d\lambda \int_0^\infty \frac{h(r')}{rr'} \frac{f(\lambda, -k, r_>)\,\varphi(\lambda, k, r_<)}{f(\lambda, -k)}\, dr' = 2\int_0^{i\infty} \lambda^2\, d\lambda \int_0^\infty \frac{h(r)}{rr'} \frac{f(\lambda, -k, r) f(\lambda, -k, r')}{f(\lambda, -k) f(-\lambda, -k)}\, dr'$$

Pour calculer l'intégrale sur le demi-cercle à l'infini, nous avons besoin des expressions asymptotiques pour $|\lambda| \to \infty$ de toutes les fonctions figurant dans l'intégrant. Nous savons qu'asymptotiquement [3] $\varphi(\lambda, k, r)$ et $f(\lambda, -k)$ tendent vers les quantités correspondantes de l'équation de Schrödinger sans potentiel dont nous connaissons les expressions analytiques.

La relation

$$(5)\qquad f(\lambda, -k, r) = \frac{1}{2\lambda}\left[f(\lambda, -k)\,\varphi(-\lambda, k, r) - f(-\lambda, -k)\,\varphi(\lambda, k, r)\right]$$

nous permet alors d'en déduire le comportement de la solution de Jost. Nous pouvons montrer que :

$$(6)\qquad \int_c \lambda\, d\lambda \int_0^\infty \frac{h(r')}{rr'} \frac{f(\lambda, -k, r) f(\lambda, -k, r')}{f(\lambda, -k)}\, dr' = i\pi\, h(r)$$

et finalement

$$(7)\qquad \mathrm{I}(k, r) = i\pi\, h(r) + 2\int_0^{i\infty} \lambda^2\, d\lambda \int_0^\infty \frac{h(r')}{rr'} \frac{f(\lambda, -k, r) f(\lambda, -k, r')}{f(\lambda, -k) f(-\lambda, -k)}\, dr'.$$

Si nous égalons les deux expressions (2) et (7) obtenues pour $\mathrm{I}(k, r)$, nous obtenons :

$$(8)\qquad h(r) = \int_0^\infty h(r')\, dr' \left[\sum_j \mathrm{M}^{-2}(\alpha_j, k) \frac{f(\alpha_j, -k, r)}{r} \frac{f(\alpha_j, -k, r')}{r'} + \frac{2i}{\pi} \int_0^{i\infty} \frac{\lambda^2}{f(\lambda, -k) f(-\lambda, -k)} \frac{f(\lambda, -k, r)}{r} \frac{f(\lambda, -k, r')}{r'}\, d\lambda.\right]$$

Cette relation (8) a un sens, pour $h(r)$ de carré sommable, si nous avons

$$(9)\qquad \sum_j \mathrm{M}^{-2}(\alpha_j, k) \frac{f(\alpha_j, -k, r)}{r} \frac{f(\alpha_j, -k, r')}{r'} + \frac{2i}{\pi} \int_0^{i\infty} \frac{\lambda^2\, d\lambda}{f(\lambda, -k) f(-\lambda, -k)} \frac{f(\lambda, -k, r)}{r} \frac{f(\lambda, -k, r')}{r'} = \delta(r - r').$$

L'équation (9) peut s'exprimer sous forme d'intégrale de Stieltjes, si nous définissons comme fonction spectrale $\rho_k(\lambda)$ par

$$(10)\qquad \frac{d\rho_k(\lambda)}{d\lambda} = \begin{cases} \dfrac{2i}{\pi} \dfrac{\lambda^2}{f(\lambda, -k) f(-\lambda, -k)} & \text{pour } \lambda \in [0, i\infty[, \\[2ex] \displaystyle\sum_j \frac{\delta(\lambda - \alpha_j)}{\mathrm{M}^2(\alpha_j, k)} & \text{pour les zéros de } f(\lambda, -k) \end{cases}$$

et (9) devient ainsi

$$\int \frac{f(\lambda, -k, r)}{r} \frac{f(\lambda, -k, r')}{r'} d\rho_k(\lambda) = \delta(r - r'), \tag{11}$$

ceci nous prouve le caractère complet dans le plan λ, de l'ensemble des solutions de Jost modifiées par le facteur r^{-1}.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) R. Jost et W. Kohn, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 9, 1953.

(2) T. Regge, *Nuovo cimento*, 14, n° 5, 1959, p. 951.

(3) A. Bottino, A. M. Longoni et T. Regge, *Nuovo cimento*, 23, 1962, p. 954.

(*Département de Physique nucléaire de l'Université de Lyon.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *L'interaction résiduelle proton-neutron et les règles de couplage dans les noyaux impair-impairs déformés.* Note (*) de MM. **Alceu G. de Pinho Filho** et **Jean Picard**, présentée par M. Francis Perrin.

Les prévisions des règles de couplage de Gallagher-Moszkowski sont comparées avec l'écartement du doublet dû à une interaction résiduelle centrale entre le proton et le neutron non appariés.

Le couplage des orbites des deux nucléons célibataires d'un noyau impair-impair déformé donne un doublet $K^{\pm} = |\Omega_p \pm \Omega_n|$; ces deux états ont la même énergie dans le cadre du modèle de Nilsson [1]. La dégénérescence peut être levée par la force résiduelle entre les deux nucléons non appariés ou par la différence entre les contributions de l'énergie rotationnelle aux deux états intrinsèques. Ce dernier terme tend systématiquement à baisser l'état $I = K^-$ par rapport à l'état $I = K^+$ d'une quantité $(\hbar^2/2J)\times 2\Omega_<$, où J est le moment d'inertie et $\Omega_<$ la plus petite des deux projections Ω_p et Ω_n.

Gallagher et Moszkowski [2] ont adapté les règles de couplage de Nordheim [3] aux noyaux déformés. D'après ces règles empiriques, les spins intrinsèques ont tendance à s'aligner parallèlement ($\Sigma = 1$) dans l'état fondamental, c'est-à-dire

$$(1)\quad \begin{cases} I = K^- & \text{si}\quad \Omega_p = \Lambda_p \pm \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \Omega_n = \Lambda_n \mp \frac{1}{2}\ (\text{GM 1}), \\ I = K^+ & \text{si}\quad \Omega_p = \Lambda_p \pm \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \Omega_n = \Lambda_n \pm \frac{1}{2}\ (\text{GM 2}), \end{cases}$$

où Λ, Σ et $\Omega = \Lambda + \Sigma$ sont, respectivement, les projections sur l'axe de symétrie du moment angulaire orbital, du spin intrinsèque et du moment angulaire total. La première relation correspond à la « règle forte » de Nordheim et la seconde à la forme limite de la « règle faible ». Brennan et Bernstein [4] ont montré que la règle faible peut, en réalité, être décomposée en deux autres dans le cas du couplage particule-particule. De Shalit et Walecka [5] ont justifié théoriquement ces nouvelles règles dans le cas des noyaux sphériques. Si on les transpose aux noyaux déformés, il faut remplacer (GM 2) par

$$(2)\quad \begin{cases} I = K^- & \text{si}\quad \Omega_p = \Lambda_p - \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \Omega_n = \Lambda_u - \frac{1}{2}, \\ I = K^+ & \text{si}\quad \Omega_p = \Lambda_p + \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \Omega_n = \Lambda_n + \frac{1}{2}. \end{cases}$$

Le propos de cette Note est de comparer l'écartement dû à la force résiduelle avec les prévisions des règles de couplage précédentes.

TABLEAU I.

P.	N.	G. M.	η.	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*	Noyau.	Exp.
3/2 (651)	3/2 (631)	—	4	—	—	—	—	—	— (*)	—	^{228}Ac	
1/2 (530)	5/2 (752)	—	4	—	—	—	—	—	+	—	^{228}Pa	
1/2 (530)	5/2 (633)	+	4	+	+	—	+	+	—	+	^{230}Pa	
1/2 (530)	1/2 (631)	+	4	+	+	— (*)	+	+	—	+	^{234}Pa	+
1/2 (530)	7/2 (743)	—	4	—	—	—	—	—	+	—	^{234}Pa	—
3/2 (651)	1/2 (631)	+	4	+	+	—	— (*)	+	—	+	^{234}Pa	
5/2 (642)	5/2 (633)	+	6	—	— (*)	—	—	—	—	+		
5/2 (642)	5/2 (752)	—	6	—	—	—	—	—	— (**)	—		
5/2 (523)	5/2 (633)	— (†)	6	—	—	—	—	—	— (**)	—		
5/2 (642)	7/2 (743)	—	6	—	—	—	—	—	—	—	^{236}Np	+
5/2 (523)	5/2 (622)	+	6	+	+	—	—	—	—	+	^{238}Np, ^{242}Am	+
5/2 (642)	1/2 (631)	+	6	+	+	—	— (*)	+	—	+	^{238}Np	(+)
5/2 (642)	7/2 (624)	+	6	+	+	—	—	—	—	+	^{240}Np	(+)
5/2 (523)	1/2 (631)	— (†)	6	—	—	—	—	—	+	—	^{240}Am	
5/2 (523)	7/2 (624)	— (†)	6	—	—	—	—	—	—	—	^{244}Am	
5/2 (523)	9/2 (734)	+	6	— (*)	— (*)	—	—	—	—	+	^{246}Am	
3/2 (521)	7/2 (613)	—	6	—	—	—	—	—	+	—	^{250}Bk	
3/2 (521)	1/2 (721)	+	6	+	+	—	—	—	—	+		
7/2 (633)	11/2 (725)	—	6	—	— (*)	—	—	—	—	—	^{254}Es	
3/2 (422)	3/2 (521)	+	6	+	+	—	—	— (*)	—	+		
5/2 (402)	3/2 (521)	—	6	—	—	—	— (*)	—	+	—		
3/2 (422)	3/2 (651)	+	6	+	+	—	—	— (*)	—	+		
7/2 (523)	3/2 (651)	—	6	—	—	—	—	—	— (*)	—	^{156}Ho	—
7/2 (523)	3/2 (521)	—	6	—	—	—	—	—	+	—	^{160}Ho	—
7/2 (523)	5/2 (523)	+	6	+	+	+	+	+	+	+	^{162}Ho	+
7/2 (413)	5/2 (523)	+	6	+	— (*)	—	—	—	—	+		
1/2 (400)	3/2 (521)	—	6	—	—	— (*)	+	—	+	—		
7/2 (523)	7/2 (633)	—	6	—	—	—	—	—	— (*) (**)	—	^{166}Ho	+
7/2 (523)	1/2 (521)	+	6	+	+	—	—	—	—	+	^{166}Ho	+
9/2 (514)	5/2 (523)	+	6	— (*)	— (*)	—	—	—	—	+	^{166}Tm	(+)
1/2 (400)	5/2 (642)	—	6	—	—	— (*)	+	—	+	—		
1/2 (400)	7/2 (633)	—	6	—	—	— (*)	+	—	+	—		
1/2 (400)	5/2 (523)	+	6	+	+	— (*)	— (*)	+	—	+		
1/2 (400)	1/2 (521)	+	6	+	+	— (*)	— (*)	+	—	+		
7/2 (413)	11/2 (505)	—	6	—	—	—	—	—	— (*)	—		
7/2 (413)	7/2 (633)	—	6	—	—	—	—	—	— (*)	—		
7/2 (413)	1/2 (521)	+	6	+	+	—	—	— (*)	—	+		
7/2 (413)	5/2 (512)	—	6	—	—	—	—	—	+	—		
1/2 (530)	1/2 (521)	+	6	+	+	— (**)	+	+	+	+		
7/2 (413)	7/2 (514)	+	6	— (*)	— (*)	—	—	—	—	+		
7/2 (413)	1/2 (510)	—	4	—	—	— (*)	+	—	+	—		
7/2 (413)	9/2 (624)	—	4	—	—	—	—	—	— (*)	—		
9/2 (514)	9/2 (624)	—	4	—	—	—	—	—	— (*)	—		
7/2 (413)	7/2 (503)	—	4	—	—	— (*)	— (*)	—	+	—		
7/2 (413)	3/2 (512)	+	4	+	+	—	—	—	—	+		
5/2 (413)	9/2 (624)	+	4	— (*)	— (*)	—	—	—	—	+		
5/2 (413)	1/2 (510)	+	4	+	+	—	—	+	—	+		
5/2 (413)	3/2 (512)	—	4	—	—	—	—	—	+	—		
3/2 (413)	9/2 (505)	—	4	—	—	—	—	—	— (*)	—		
9/2 (514)	1/2 (510)	—	4	—	—	— (*)	+	—	+	—		
1/2 (400)	9/2 (505)	+	2	+	+	— (*)	—	+	—	+		
1/2 (400)	1/2 (510)	—	2	—	— (**)	— (*) (**)	+	— (**)	+	—		

L'interaction résiduelle choisie est de la forme

$$V_{np} = -V_0 \exp\left[-\rho(|\vec{r}_p - \vec{r}_n|)^2\right](\varphi_1 + \varphi_2 \vec{\sigma}_p.\vec{\sigma}_n + \varphi_3 P_M + \varphi_4 \vec{\sigma}_p.\vec{\sigma}_n P_m). \quad (3)$$

Les éléments de matrice $A^{\pm} = \langle K^{\pm} | V_{np} | K^{\pm} \rangle$ sont donnés dans (6). Pour le calcul numérique nous avons pris $V_0 = 43$ MeV, $\rho = 0{,}395\, f^{-2}$ et les fonctions d'onde radiales de l'oscillateur avec $\hbar\omega_0 = 41\ A^{-1/3}$MeV. Nous avons utilisé successivement les paramètres φ de : *a*. Rosenfeld (7); *b*. Soper (8); *c*. Serber; *d*. Ferrel-Visscher (9); *e*. Newby (10); *f*. Gillet (11) et *g*. $\varphi_1 = 0{,}90$; $\varphi_2 = 0{,}10$; $\varphi_3 = \varphi_4 = 0$.

Si E^+ est l'énergie de l'état $I^+ = K^+$ et E^- celle de l'état $I^- = K^-$; nous avons

$$\Delta E = E^+ - E^- = \Delta E_{rot} + \Delta A, \qquad \Omega_p \neq \Omega_n, \quad \text{où} \quad \Delta A = A^+ - A^- \quad (4)$$

Lorsque $\Delta A > 0$, le terme rotationnel qui est toujours positif ne peut qu'accentuer l'abaissement de l'état K^-, mais pour $\Delta A < 0$ le terme rotationnel peut être tout naturellement responsable d'une violation des règles de couplage.

Si $\Omega_p = \Omega_n$, d'autres irrégularités peuvent apparaître (6); dans ce cas, un terme additionnel (10) s'introduit dans (4) pouvant modifier le signe de ΔE.

Les résultats sont présentés dans le tableau I. Les orbites de Nilsson (1) pour proton et neutron sont indiqués respectivement dans les colonnes 1 et 2. Les prévisions des règles de couplage G. M. sont données en colonne 3 (+ indique que le niveau I^+ est le plus élevé et — qu'il est le plus bas). Le symbole (+) signifie qu'une inversion de signe peut être introduite par les règles de couplage (2). En colonne 4, nous donnons la déformation η pour laquelle les résultats théoriques sont présentés et dans les colonnes 5 à 11 le signe de ΔA avec les ensembles de paramètres *a* à *g*. Le symbole (*) précise les cas où le terme ΔE_{rot} peut dominer et imposer le signe de ΔE. Le symbole (**) indique les situations où le terme additionnel qui apparaît lorsque $K = 0$ peut modifier le signe de ΔE pour les états $I = 2\Omega$ et $I = 0$. Dans la colonne 12 nous donnons quelques noyaux où les orbites en question sont susceptibles d'être responsables du niveau fondamental ou de quelques niveaux faiblement excités et dans la colonne 13 quelques indications expérimentales avec les conventions de la colonne 3.

Conclusions. — Les règles de couplage de Gallagher-Moszkowski sont, sans exception, vérifiées par l'ensemble de paramètres *g* (une force du type $V_1 + V_2 \vec{\sigma}_p.\vec{\sigma}_n$) et pratiquement dans tous les cas par les ensembles *a* et *b*. Une force de Serber ($V_2 = V_4 = 0$) a tendance de baisser l'état K^+. Les forces avec $V_2 < 0$ (comme, par exemple, les familles de paramètres introduites par Gillet pour décrire les niveaux de ^{12}C et de ^{16}O) sont presque systématiquement en désaccord avec les prévisions des règles

de couplage G. M. Une correction analogue à celle de Brennan-Bernstein pour les noyaux sphériques est en contradiction avec les résultats expérimentaux et n'est pas justifiée par le calcul.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) S. G. NILSSON, *Kgl. Dansk. Videnskab. Selsk. Math. Fys. Medd.*, 29, 1955, n° 6.
(2) C. J. GALLACHER et S. A. MOSZKOWSKI, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1282.
(3) L. W. NORDHEIM, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 294.
(4) M. H. BRENNAN et A. M. BERNSTEIN, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 927.
(5) A. DE SHALIT et J. D. WALECKA, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1790.
(6) A. G. DE PINHO, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2911; Thèse, Université de Paris, 1963.
(7) L. ROSENFELD, *Nuclear Forces*, North Holland, Amsterdam, 1948.
(8) J. M. SOPER, Cité par G. E. BROWN et al., *Nucl. Phys.*, 24, 1961, p. 1.
(9) R. A. FERREL et W. M. VISSCHER, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 450.
(10) N. D. NEWBY, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 2063.
(11) V. GILLET, *Thèse*, Université de Paris, 1962.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay, S. P. N. B. E.)

ÉLECTRICITÉ. — *Variation de la capacité apparente d'une jonction autopolarisée par l'application d'une tension alternative.* Note (*) de MM. **Pierre Frandon** et **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Léopold Escande.

Calcul de la capacité apparente d'une jonction autopolarisée par détection crête de la tension alternative appliquée. Expression approchée conduisant à un abaque linéaire. Comparaison des lois de variation de la capacité apparente en polarisation fixe et en autopolarisation.

Nous nous proposons de déterminer la loi de variation de la capacité apparente d'une jonction *p-n* abrupte placée dans le circuit représenté sur la figure 1.

Nous avons démontré que la tension continue V_b dite d'« autopolarisation » qui polarise la jonction en inverse est définie, avec une erreur inférieure à 5 % pour des valeurs $V_b \leq -0{,}35$ V, par la loi de détection crête suivante :

$$V_b = -V_e + V_{e_0} \qquad (1)$$

de seuil

$$V_{e_0} = \frac{kT}{e} \operatorname{Log} \frac{\sqrt{2\pi \frac{e}{kT}}}{RI_s},$$

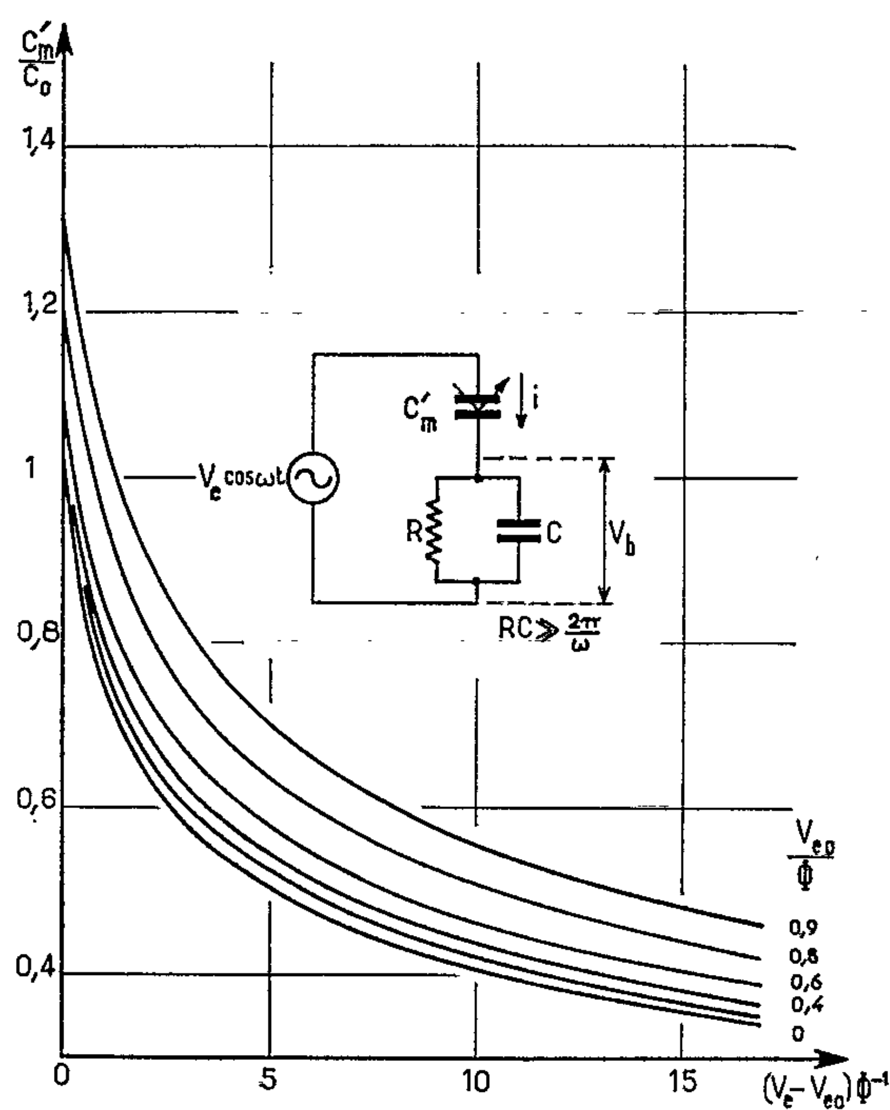


Fig. 1.

avec :

I_s, courant de saturation ou courant maximal dans la jonction bloquée;
e, charge de l'électron;
k, constante de Boltzmann;
T, température absolue de la jonction.

Nous avons démontré dans une Note précédente (1) que la capacité apparente réduite d'une jonction abrupte bloquée par une tension continue V_b et soumise à une tension alternative d'amplitude V_e est donnée par

$$c_m = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1+v_e-v_b}} \mathbf{F}\left(\arcsin\sqrt{\frac{2v_e}{1+v_e-v_b}}\right), \tag{2}$$

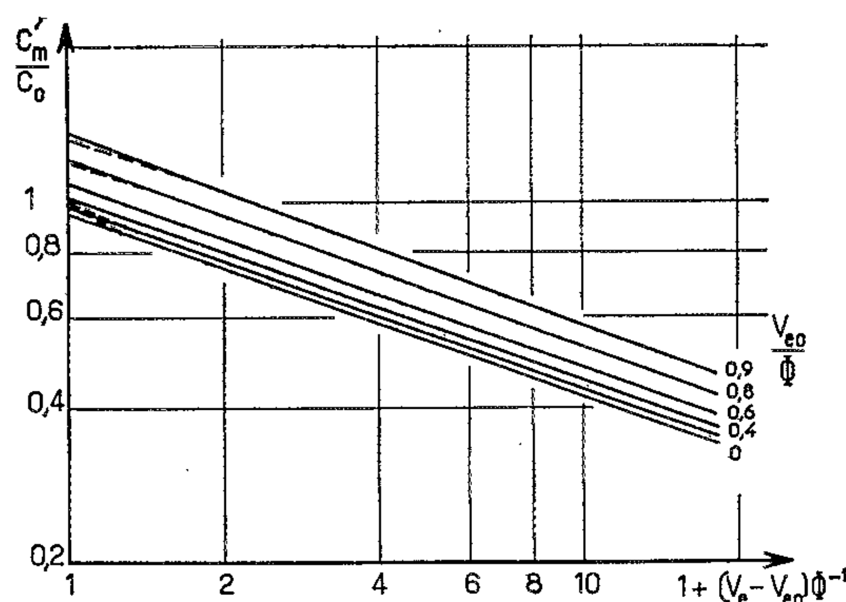


Fig. 2.

formule dans laquelle on emploie les grandeurs réduites suivantes :

$$c_m = \frac{C_m}{C_0}, \qquad v_b = \frac{V_b}{\Phi}, \qquad v_e = \frac{V_e}{\Phi},$$

avec :

C_0, capacité de la jonction quand $V_e = V_b = 0$;
Φ, hauteur de la barrière de potentiel.

Si l'on pose, de même,

$$v_{e_0} = \frac{V_{e_0}}{\Phi} \quad \text{et} \quad c'_m = \frac{C'_m}{C_0},$$

la capacité apparente réduite d'une jonction abrupte autopolarisée sera définie à partir de (1) et (2) par la formule

$$c'_m = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1+2v_e-v_{e_0}}} \mathbf{F}\left(\arcsin\sqrt{\frac{2v_e}{1+2v_e-v_{e_0}}}\right)$$

valable pour $0 \leqq v_{e_0} \leqq 1$.

La figure 1 représente le faisceau de courbes construit point par point à l'aide de cette dernière expression.

En utilisant des coordonnées logarithmiques et un changement de variable, nous sommes arrivés à linéariser ce faisceau de courbes avec une approximation toujours inférieure à 5 %.

La figure 2 représente le faisceau de droites parallèles obtenues, d'équation

$$c'_m = c'_{m_0}(1 + v_e - v_{e_0})^{-0,36},$$

avec

$$c'_{m_0} = 0,95\, e^{0,42\, v^2_{e_0}}.$$

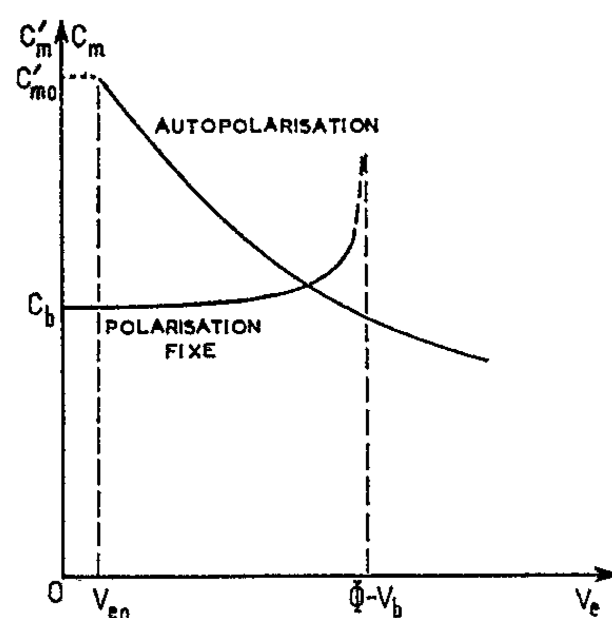


Fig. 3.

Sur la figure 3 nous avons représenté sommairement les variations, en fonction de l'amplitude V_e, de la capacité apparente d'une jonction *p-n* bloquée.

Cette capacité croît avec V_e en polarisation extérieure fixe ainsi que nous l'avons montré dans une Note précédente ([2]) et décroît en régime d'autopolarisation à partir de V_{e_0}, tension de seuil.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5371.

([2]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1749.

(*Laboratoire d'Électronique et Haute fréquence de l'E.N.S.E.E.H.T.,
2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Propriétés d'un convertisseur thermoélectrique à plasma de césium, à émetteur externe.* Note (*) de MM. **Eugène Dieulesaint** et **Jean-Louis Desplat**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons étudié systématiquement le fonctionnement de convertisseurs à plasma de césium à émetteur externe. La constitution de cet émetteur permet un fonctionnement à basse température (1300°C). Suivant les valeurs des paramètres, on obtient un régime stable fournissant de l'énergie électrique sous forme continue, ou un régime instable caractérisé par des oscillations de haute fréquence.

1. La figure 1 représente la structure du convertisseur dont le diamètre est 2 cm et la longueur 8 cm :

— l'émetteur, dont la surface active est de 3,2 cm², est un disque obtenu par compression, au fond d'une enveloppe en molybdène, d'un mélange de poudres d'aluminate de baryum, de molybdène et de tungstène. La paroi latérale de l'enveloppe, affinée pour réduire les pertes par conduction thermique, a une épaisseur de 0,05 cm;

— le collecteur est un barreau de molybdène ou de cuivre de 1,5 cm de diamètre, isolé de l'émetteur par un anneau de céramique. Le collecteur en molybdène peut être refroidi par circulation d'argon. La distance émetteur-collecteur est de 1 mm;

— le réservoir de césium est constitué par le queusot en cuivre; sa température fixe la pression de vapeur régnant dans le tube.

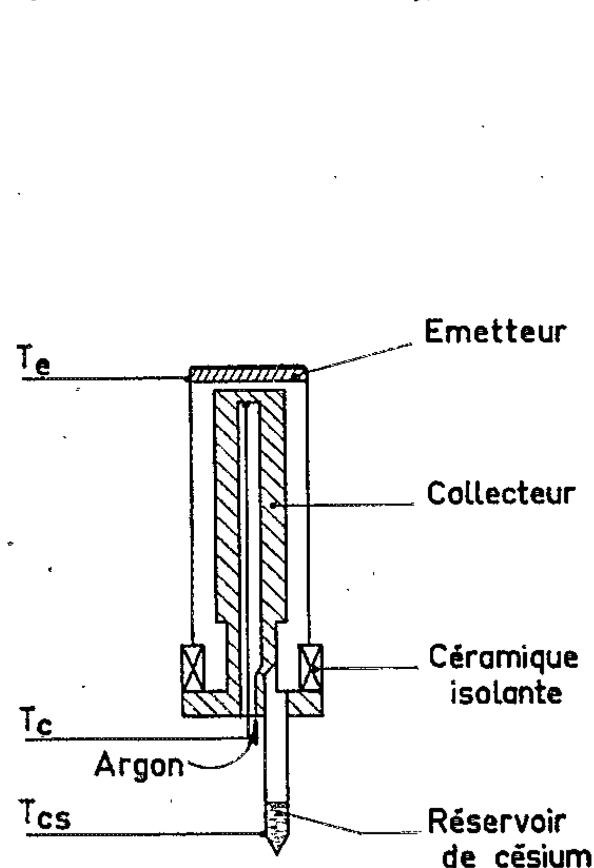


Fig. 1. Schéma du convertisseur

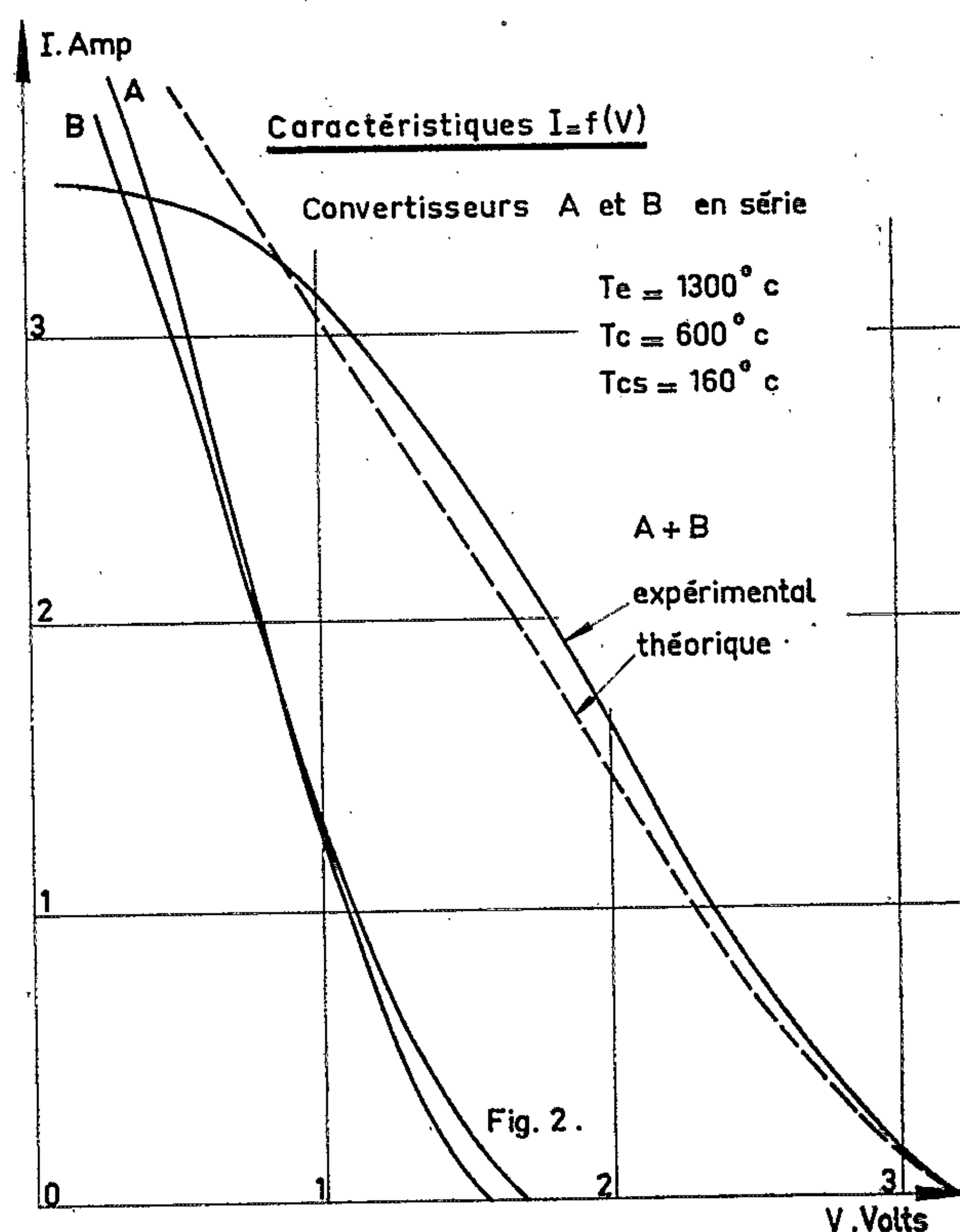
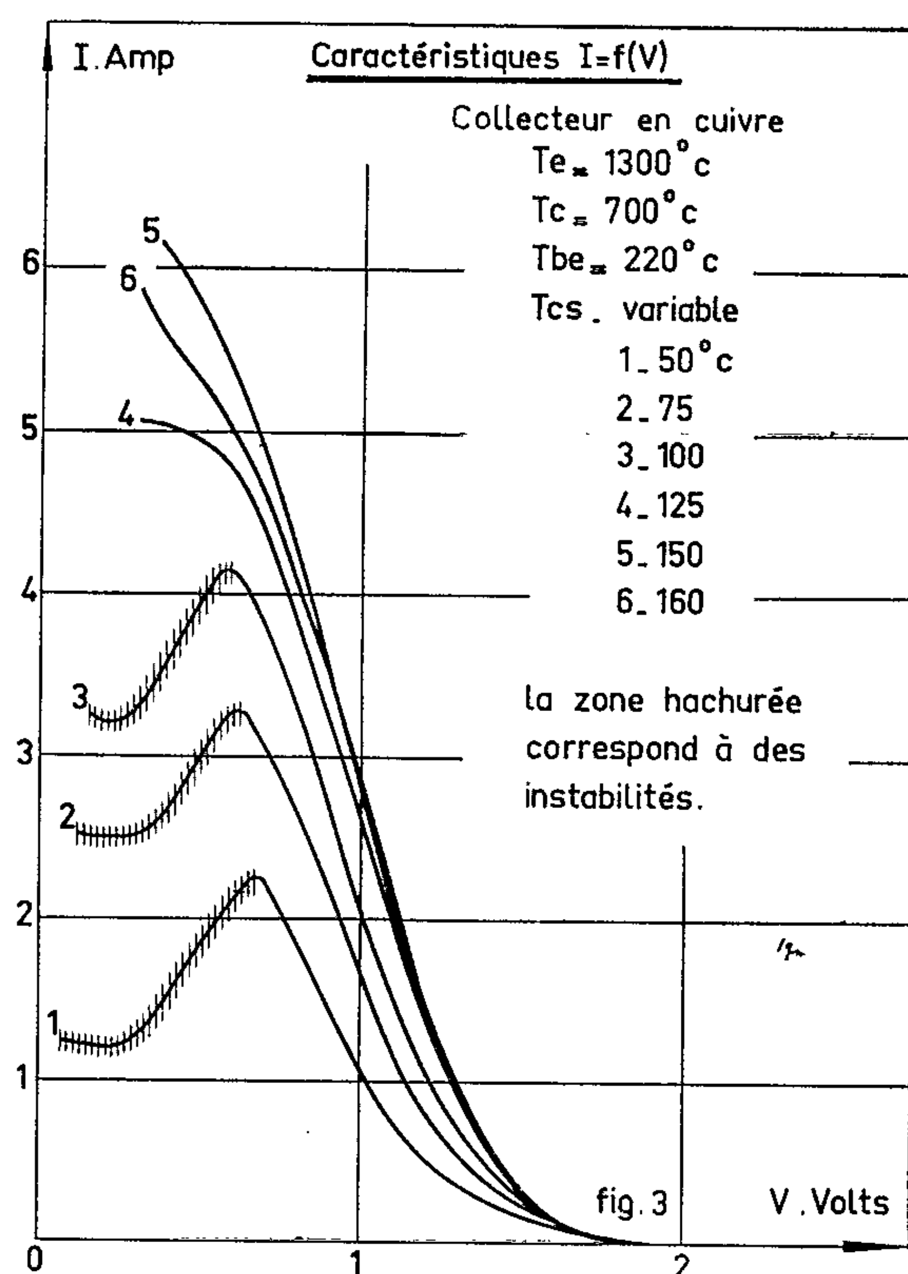


Fig. 2.

L'extrémité du convertisseur peut être mise directement en contact avec la source d'énergie (flamme, rayonnement solaire) à condition de recouvrir le métal d'une couche protectrice. L'apport d'énergie est grandement facilité par rapport aux convertisseurs à émetteur interne ([1]).

2. L'étude du comportement de l'appareil a été faite en le chauffant par bombardement électronique pour obtenir des valeurs précises de l'apport d'énergie. La température T_E de l'émetteur ($\leqq 1300^oC$) est



mesurée à $\pm 5^o$ par un thermocouple platine-platine rhodié, soudé électriquement sur l'enveloppe. La température T_{Cs} du réservoir de césium (réglable entre 50 et 300°C) est régulée à $\pm 2^o$, celle du collecteur ($\leqq 700^oC$) est réglable à $\pm 5^o$ grâce au circuit de refroidissement.

3. Les caractéristiques courant-tension de ces convertisseurs ont été systématiquement étudiées. Nous avons constaté que le fonctionnement est stable, c'est-à-dire satisfaisant pour la conversion d'énergie continue, lorsque la température du césium est supérieure à une valeur critique qui varie entre 120 et 140°C, en fonction de T_E. Pour augmenter la force électromotrice, nous avons monté en série deux convertisseurs : le résultat de cette expérience est représenté sur les courbes de la figure 2; la caractéristique globale est comparable à celle qu'on peut tracer en ajoutant les deux tensions relevées sur chacune des caractéristiques, la principale cause d'incertitude provenant du réglage des températures. La caracté-

ristique est stable si chaque convertisseur a un fonctionnement stable; elle est instable si l'un au moins des convertisseurs a un fonctionnement instable.

4. Quand T_{Cs} est inférieure à la valeur critique mentionnée, le fonctionnement du convertisseur est instable (*fig.* 3 et 4). Les instabilités relevées sont de deux types qui coexistent parfois :

— la caractéristique peut présenter une zone de résistance négative (*fig.* 3) où se produisent des oscillations;

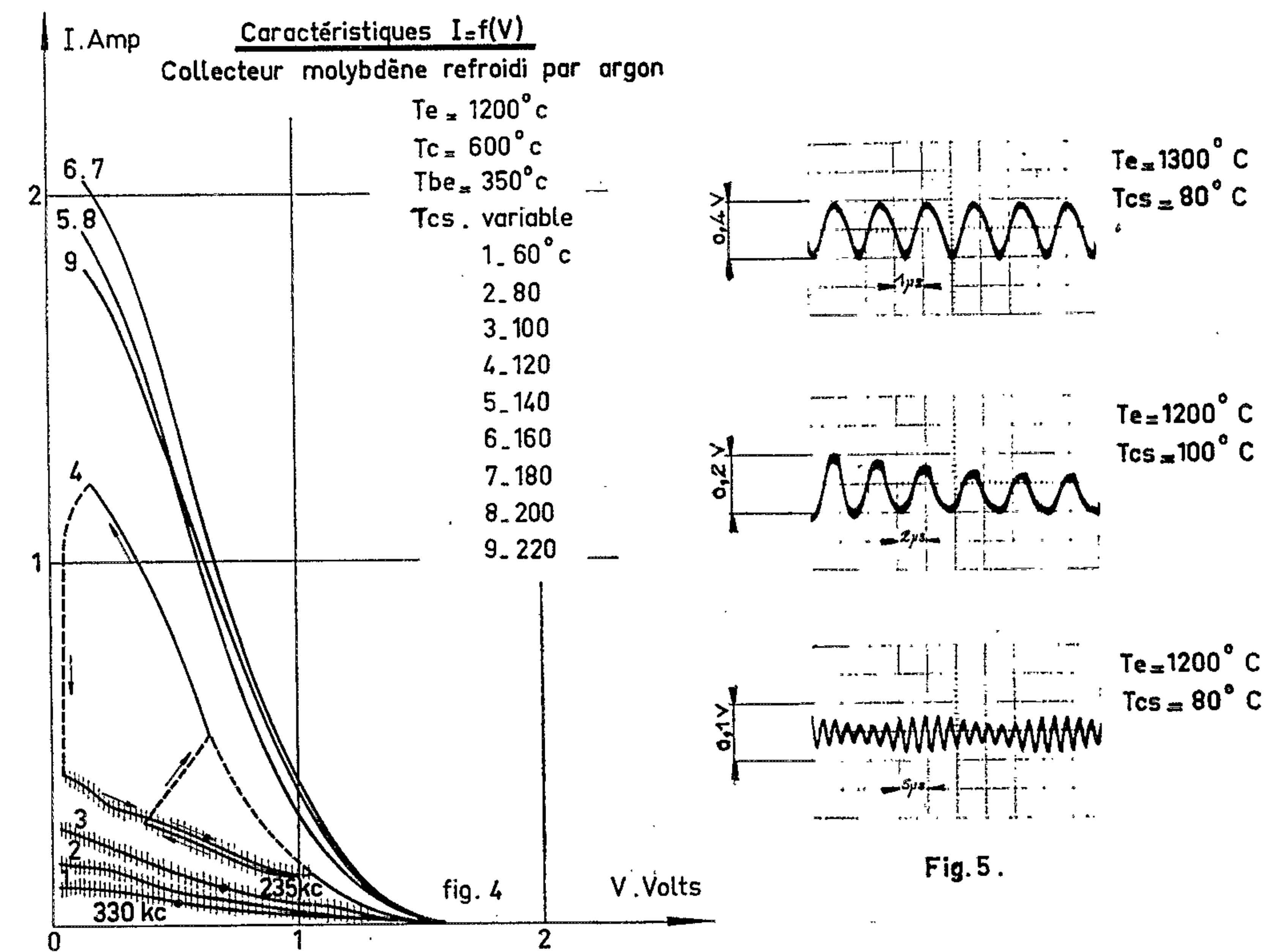


Fig. 5.

— le convertisseur peut fonctionner selon deux modes, l'un stable, l'autre instable (*fig.* 4), le passage de l'un à l'autre se faisant brusquement dans un domaine assez étroit de température de césium (environ 5°C).

Le mode instable se caractérise par une puissance convertie très inférieure à celle fournie lors du fonctionnement normal; les oscillations se produisent dans ce cas tout le long de la caractéristique jusqu'à l'amorçage d'une décharge.

5. La fréquence des oscillations de l'ordre de quelques centaines de kilohertz, n'est pas très reproductible d'un convertisseur à l'autre. L'étude systématique a cependant permis de dégager trois phénomènes :

— la fréquence augmente avec T_E. Les valeurs caractéristiques sont les suivantes :

T_E (°C)	1000	1100	1200	1300
F (kHz)	100	200	400	600

— la fréquence diminue quand T_{Cs} augmente. Les valeurs suivantes ont été relevées à $T_E = 1300°C$:

T_{Cs} (°C)	60	80	100	120	140
F (kHz)	750	665	625	575	455

— la fréquence augmente légèrement, lorsqu'on se déplace sur une caractéristique, en augmentant l'intensité du courant :

V (V)	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
I (A)	1,6	1,72	1,83	1,92	2	2,08
F (kHz)	440	450	455	480	500	600

Les formes d'oscillations sont très variables (*fig.* 5); rarement sinusoïdales, elles ont le plus souvent l'allure d'oscillations de relaxation. Nous avons trouvé quelquefois une modulation qui ne se produit que dans un domaine de température très étroit. L'ordre de grandeur des fréquences observées permet de leur attribuer une origine ionique, soit qu'il s'agisse d'ondes de charge d'espace ionique ([2]) ou d'oscillations d'ions dans un puits de potentiel [([3]), ([4])].

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) J. E. Picquendar, E. Dieulesaint et Ph. Defranould, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 103.
([2]) J. S. Chivian, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 302.
([3]) L. Tonks et I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 195.
([4]) R. J. Zollweg et M. Gottlieb, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 890.

(*Laboratoire de Recherches générales de la C. F. T. H., Bagneux.*)

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Contribution à l'étude du facteur de puissance des redresseurs contrôlés.* Note (*) de MM. **Pham Van Vui** et **Jean-Pierre Raï**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude du facteur de puissance dans les redresseurs contrôlés et les onduleurs, se heurte à certaines difficultés. En effet, les tubes à grille de commande sont, vis-à-vis du réseau alternatif, équivalents à des générateurs d'harmoniques de courant. Le facteur de puissance comporte donc un terme supplémentaire : le facteur de forme dû au fait que le courant n'est pas sinusoïdal.

Les auteurs ont cherché à relier directement le facteur de puissance aux paramètres utiles d'un système convertisseur, tel que l'angle d'amorçage, par exemple. Les formules obtenues, en faisant quelques hypothèses simplificatrices, ont été confrontées aux résultats expérimentaux.

Le facteur de puissance d'un système absorbant un courant périodique sous une tension sinusoïdale, est donné par la formule générale :

$$\text{F.P.} = \frac{I_1}{\sqrt{\sum_{k=1}^{\infty}(I_k)^2}}\cos\varphi_0, \qquad (1)$$

φ_0, angle de déphasage entre la tension sinusoïdale et l'onde fondamentale I_1 du courant de ligne;

$I_1 \Big/ \sqrt{\sum_{k=1}^{\infty}(I_k)^2}$, facteur de forme du courant.

Dans un système redresseur-onduleur, le facteur de puissance peut être exprimé en fonction des paramètres du système suivants :

θ, angle d'amorçage d'un tube redresseur
ou Θ = retard à la commutation naturelle,
$\Theta = \theta - [(\pi/2) - (\pi/p)]$;
p, nombre de phases redressées;
u, angle de commutation;
z, impédance du circuit de charge;

ainsi

$$\text{tg}\,\varphi_0 = \text{tg}\,\Theta + f(\theta, u, z, p, \ldots)$$

et

$$\frac{I_k}{I_1} = \frac{1}{k} f'(\theta, u, z, p, \ldots).$$

Si l'on fait alors les hypothèses suivantes : courant parfaitement filtré, commutations instantanées et transformateur d'alimentation parfait, on démontre que

$f(\theta, u, z, p, \ldots)$ tend vers zéro.
$f'(\theta, u, z, p, \ldots)$ tend vers l'unité.

Donc $\mathrm{tg}\varphi_0 \to \mathrm{tg}\Theta$ et les harmoniques k étant tels que $k = np + \varepsilon$, n entier et $\varepsilon = \pm 1$, on a

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{k^2} = \frac{\pi^2}{p^2 \sin^2 \frac{\pi}{p}} \quad \text{pour } p \neq 2$$

$$= \frac{\pi^2}{8} \quad \text{pour } p = 2.$$

On obtient donc

$$\mathrm{F.P.} = \frac{p}{\pi} \sin \frac{\pi}{p} \cos\Theta \quad \text{pour } p \neq 2,$$

$$\mathrm{F.P.} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \cos\Theta \quad \text{pour } p = 2,$$

soit

$$\mathrm{F.P.} = \mathrm{K} \cos\Theta \quad \text{en général.} \tag{2}$$

P...	2	3	6
K...	0,9	0,828	0,955

La relation (2) est comparable à l'expression générale (1), en observant que la valeur limite de $\mathrm{I}_1 \Big/ \sqrt{\sum_{k=1}^{\infty} (\mathrm{I}_k)^2}$ est K et que $\cos \varphi$ dépend uniquement de Θ.

Étudions le facteur de forme du courant, en fonction de l'angle Θ; nous déterminons I_k par un analyseur d'harmoniques, dont le capteur de courant est placé du côté primaire du transformateur.

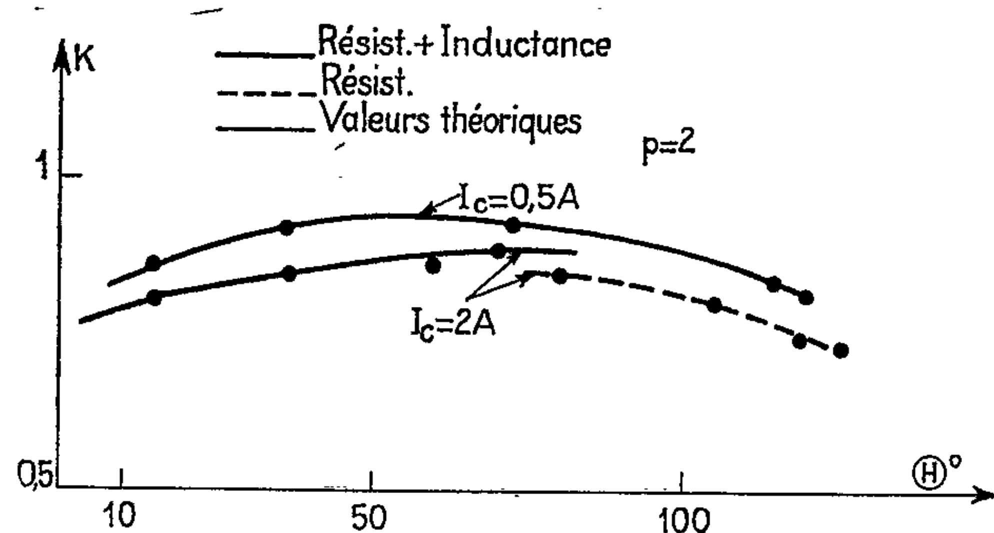


Fig. 1.

Nous obtenons les courbes de la figure 1, pour les différentes valeurs de H et les différentes natures de charge (résistance pure, résistance et inductance, etc.) à courant de charge constant. Ces courbes tendent vers une valeur limite K obtenue pour l'angle d'amorçage naturel ($\Theta = 0$).

Le calcul a été conduit jusqu'à l'harmonique d'ordre k dont la valeur maximale est inférieure à 10 % de la valeur du fondamental.

L'expression (2) est indépendante du courant I_c, en effet, les courbes de la figure 2 tendent rapidement vers une valeur constante lorsque I_c croît. Pour les valeurs faibles de I_c le facteur de puissance est influencé par le courant magnétisant du transformateur.

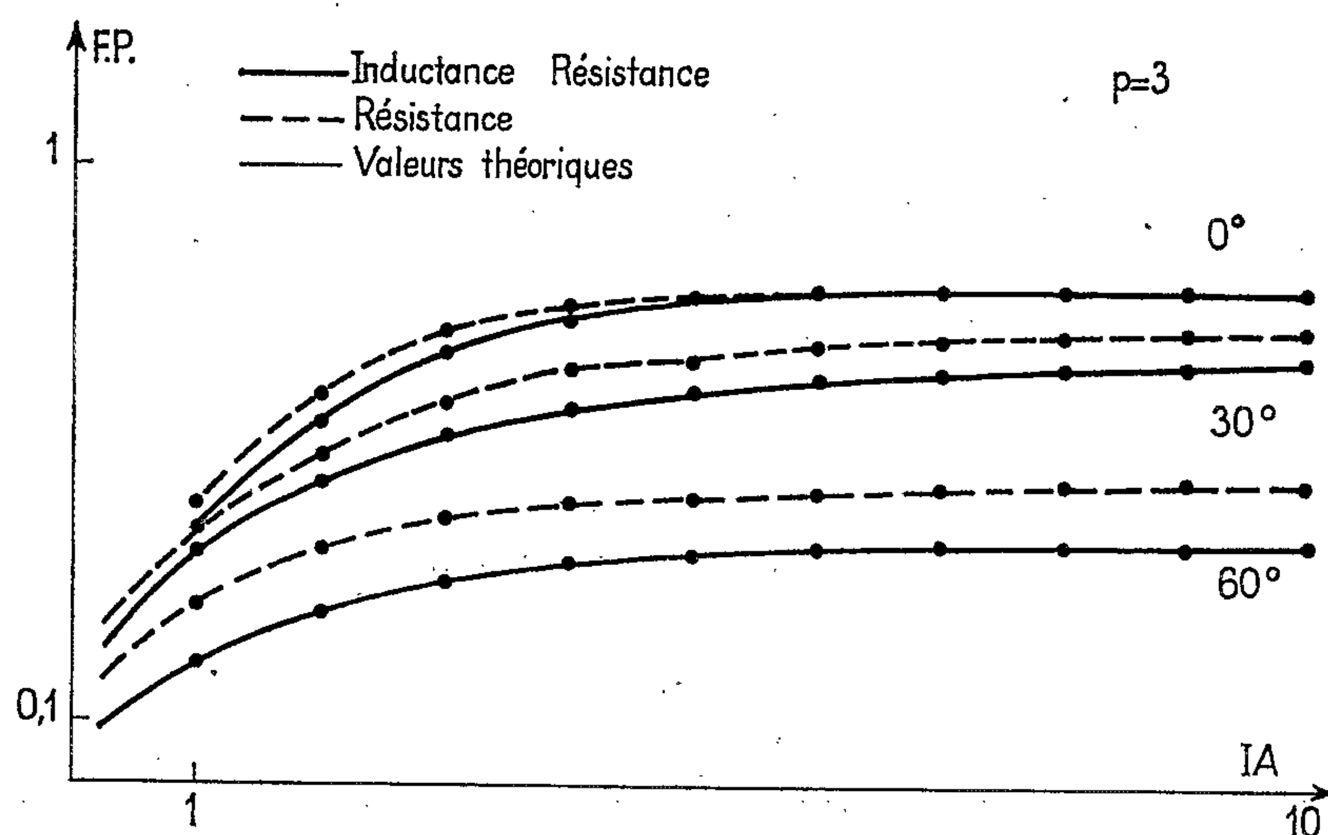


Fig. 2.

Le facteur de puissance déterminé à 6 % près a été mesuré par deux wattmètres et un ampèremètre du type thermique, qu'il est nécessaire d'étalonner fréquemment.

L'expression (2) dépend de cos Θ. Nous avons étudié les courbes des variations du facteur de puissance, en fonction de cos Θ (*fig.* 3).

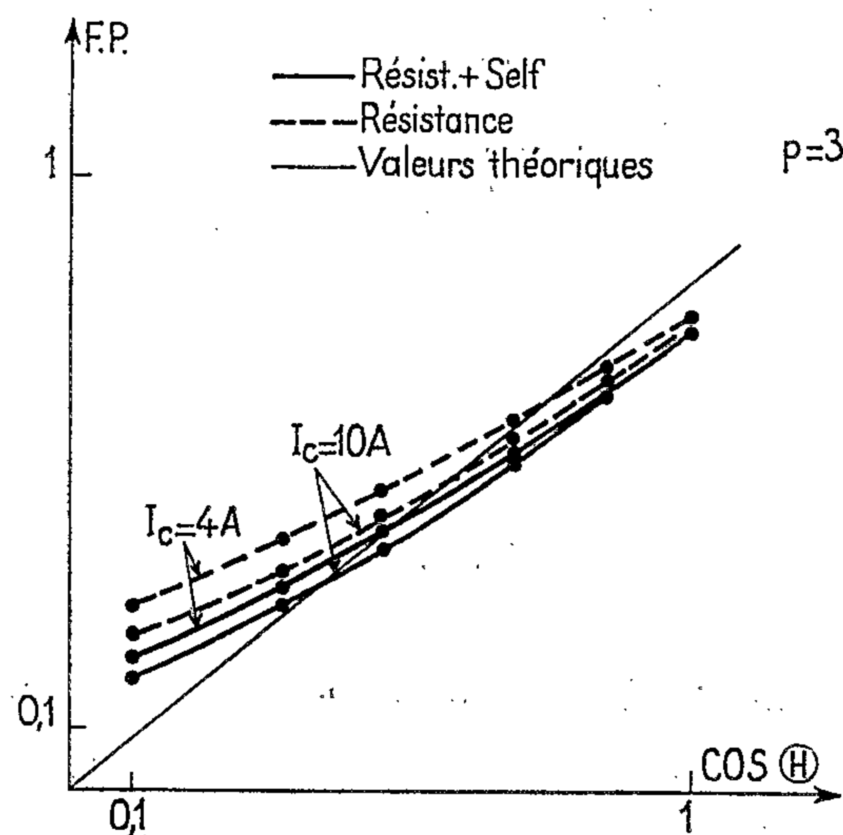


Fig. 3.

Θ a été mesuré avec un phasemètre électronique spécial, réalisé au Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle de l'E.N.S.E.E.H.T.

Le montage utilisé est représenté, dans le cas d'un redressement triphasé, par la figure 4.

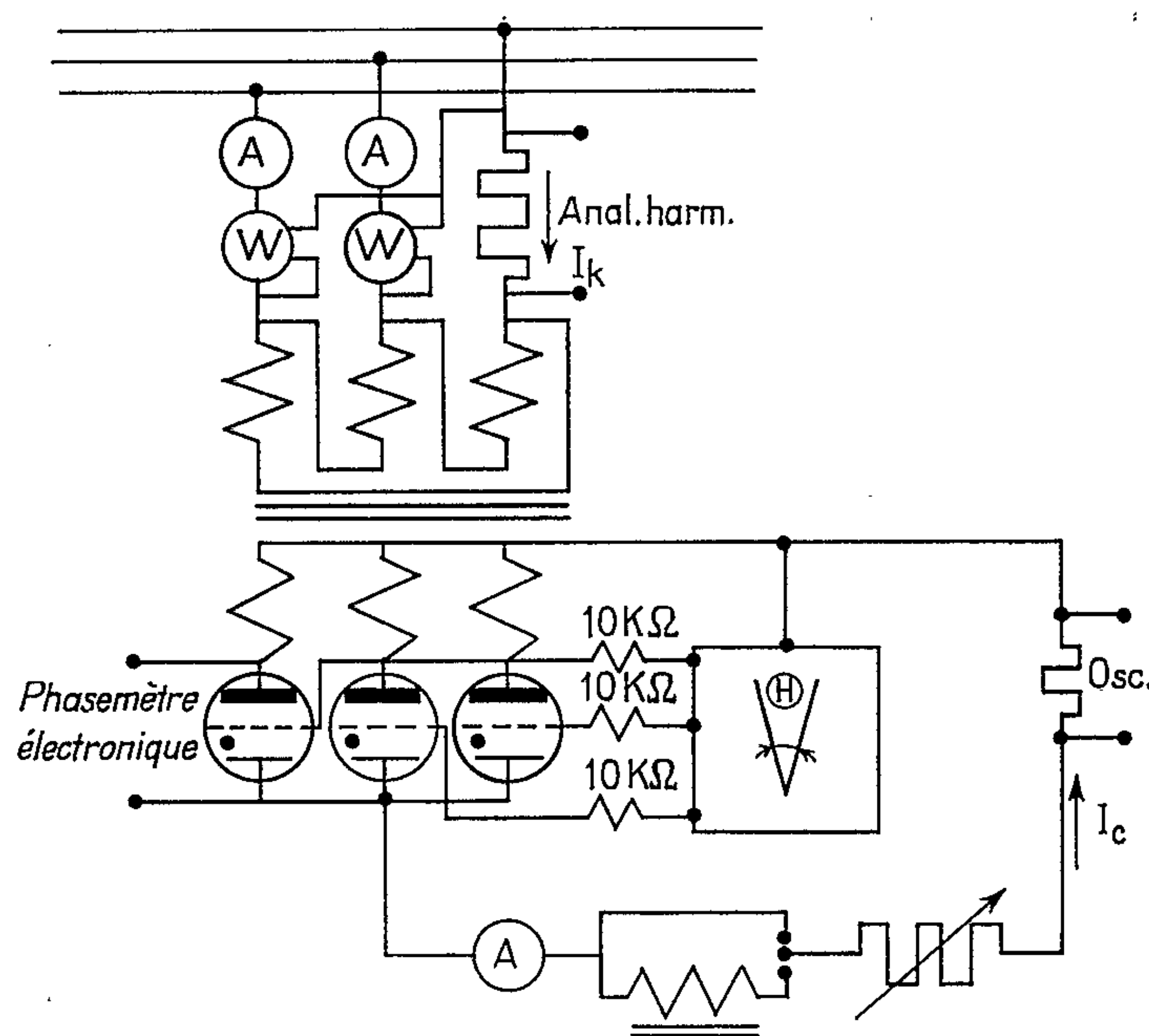


Fig. 4.

En résumé, l'expérience confirme les relations précédentes, si les conditions suivantes sont réalisées :

— Régime de conduction continue.

— Courant magnétisant négligeable devant le courant de charge.

Nous pouvons alors déterminer la valeur du facteur de puissance [relation (2)] si nous connaissons le type du redressement (monophasé, triphasé, hexaphasé, etc.) et l'angle de retard à l'amorçage Θ.

(*) Séance du 27 juillet 1964.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Théorie du « bouchon dynamique » à gradients de champs haute fréquence et magnétique statique.* Note (*) de MM. **René Bardet**, **Terenzio Consoli** et **Richard Geller**, transmise par M. Francis Perrin.

Théorie de la réflexion d'un faisceau de plasma dont les électrons sont animés d'un mouvement hélicoïdal à grande vitesse transversale $(v_e)_{\perp} \gg (v_e)_{||}$ et les ions doués uniquement de vitesse axiale égale à celle des électrons $(v_i)_{||} \simeq (v_e)_{||}$.

1. Introduction. — Nous avons dans d'autres publications exposé le principe et la théorie d'une structure accélératrice de plasma basée sur une combinaison de gradients de champs H. F. et magnétique statique [(1), (2), (3)] et décrit les dispositifs expérimentaux ainsi que les résultats obtenus [(4), (5), (6)].

Dans cette Note, on montre que la même structure jouit de la propriété inverse : celle de réfléchir un faisceau de plasma qui remonte le gradient de champ magnétique statique. Nous supposons donc que deux structures semblables [*cf.* (6)] sont placées en regard l'une de l'autre. Pour rester dans une plus grande généralité les paramètres tels que : les amplitudes E_0, B, Δ du champ électrique H. F., du champ magnétique statique et du gradient du champ magnétique statique seront supposées différentes dans les deux cavités.

En raison de la réciprocité des équations, la même structure peut se comporter en accélérateur ou en réflecteur, ou jouir des deux propriétés simultanément.

Nous supposerons enfin que les conditions limites du faisceau à l'éjection de la structure 1 soient les conditions initiales du faisceau injecté dans la structure 2 et *vice versa.*

Théorie de la réflexion. — Les équations s'écrivent [*cf.* (3)] :

$$X'_K = \Gamma_K \left[\sin \pi Z_K \sin(\tau + \theta_K) + \frac{\delta}{2} Y_K \left(- Z_K + \frac{b_K}{\frac{\delta_K}{2}} \right) - \frac{\delta_K}{2} \int Z_K \, dY_K \right] + X'_{0K},$$

$$Y'_K = \Gamma_K \left[\frac{\delta_K}{2} X_K \left(Z_K - \frac{b_K}{\frac{\delta_K}{2}} \right) + \frac{\delta_K}{2} \int Z_K \, dX_K \right] + Y'_{0K},$$

$$Z''_K = - \mu \frac{g_K^2}{\pi^2} \left[X'_K \pi \cos \pi Z_K \sin(\tau + \theta_K) - \frac{\delta_K}{2} (X'_K Y_K - Y'_K X_K) \right];$$

$$X_K = \left(\frac{g_K c}{\omega} \right)^{-1} x_K, \qquad Y_K = \left(\frac{g_K c}{\omega} \right)^{-1} Y_K, \qquad Z_K = \left(\frac{\pi c}{\omega} \right)^{-1} z_K;$$

$$X'_K = (g_K c)^{-1} \dot{x}_K, \qquad Y'_K = (g_K c)^{-1} \dot{y}_K, \qquad Z'_K = (\pi c)^{-1} \dot{z}_K;$$

$$\delta_K = \frac{e \Delta_K}{m \omega}, \qquad b_K = \frac{e B_K}{m \omega}, \qquad \tau = \omega t, \qquad \Gamma_K = [1 - \{ g_K^2 (X'^2_K + Y'_K)^2 + \pi^2 Z_K^2 \}]^{\frac{1}{2}}.$$

$$c = \text{vitesse de la lumière}, \qquad g_K = \frac{e E_{0K}}{m \omega c}, \qquad \mu = \frac{A}{M} = \frac{\text{nombre de charge de l'ion}}{\text{masse de l'ion}}$$

On prendra K = 1 pour l'accélérateur et K = 2 pour le réflecteur. Les paramètres $\tau = \omega t$, K = A/M restant les mêmes dans les deux systèmes d'équations. La résolution des équations montre que l'angle de phase θ ne joue pas un rôle important car, en général, dans les deux structures, la particule, même si les vitesses parallèles sont grandes, y séjourne pendant un grand nombre de périodes (plus d'une centaine) : intervalle de temps devant lequel la phase θ est négligeable.

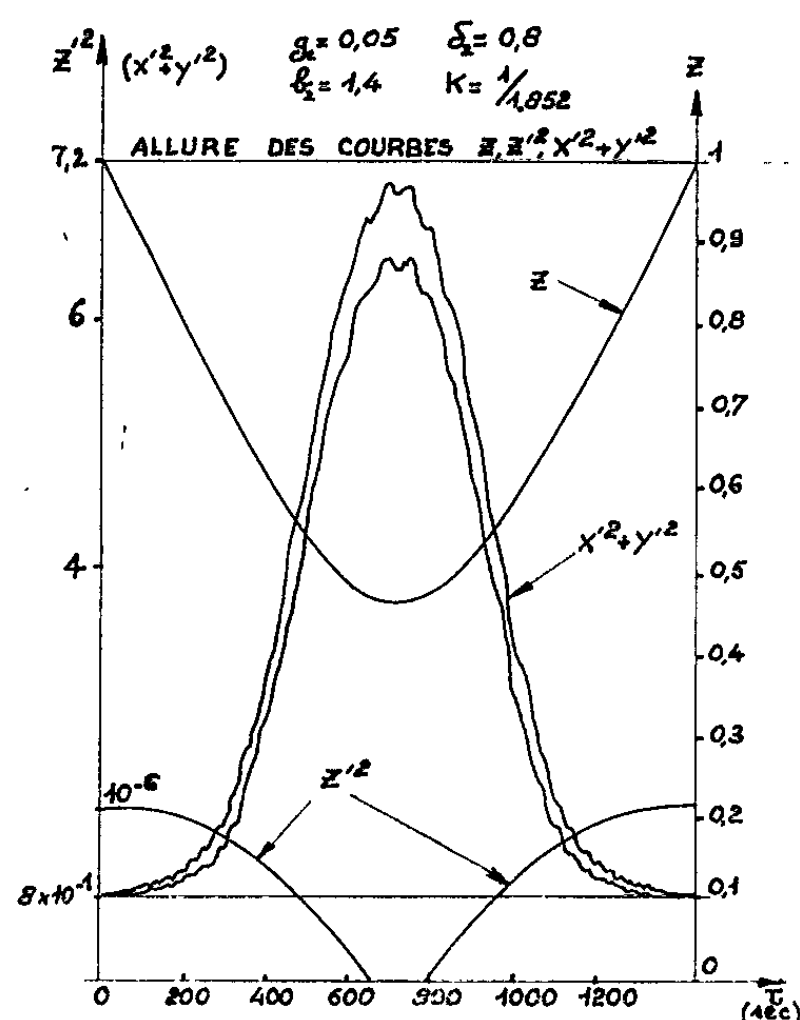


Fig. 1.

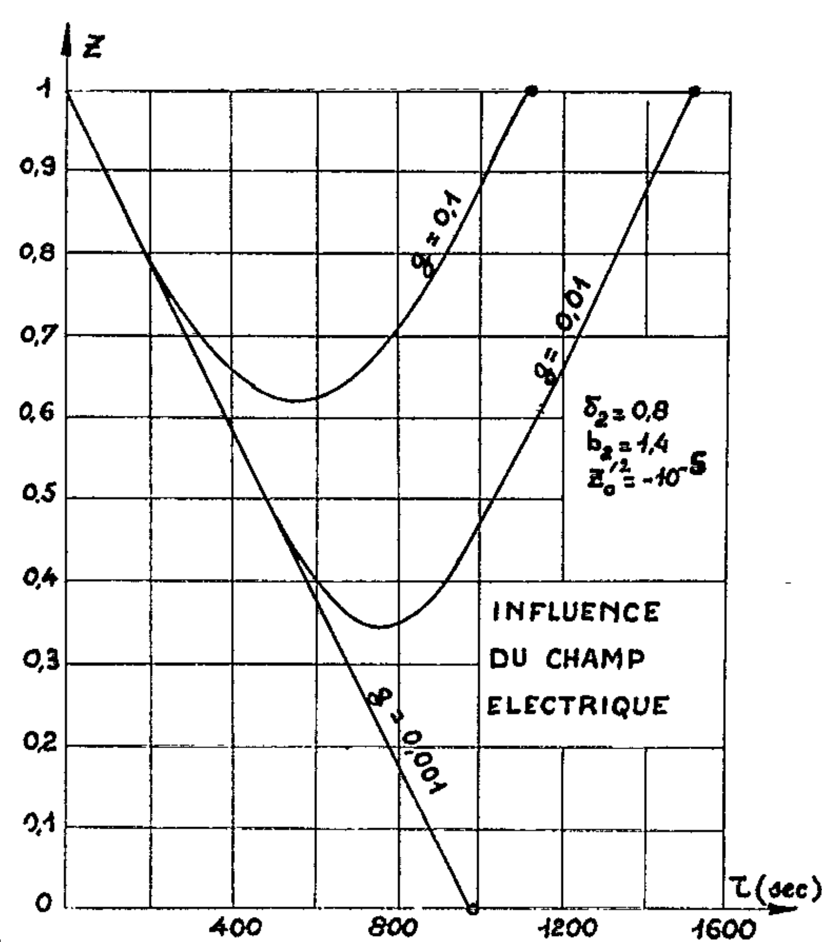


Fig. 2.

Fig. 1. — Mouvement axial (Z), énergies axiales (Z'^2) et transversales ($X'^2 + Y'^2$), dans la cavité réflectrice.

Fig. 2. — Influence du champ électrique sur la profondeur de pénétration dans la cavité réflectrice.

Les deux systèmes d'équations n'étant pas analytiquement solubles, nous avons eu recours une fois de plus à la résolution au moyen d'un calculateur analogique.

Sur la figure 1, on a représenté trois enregistrements : le mouvement axial Z, les énergies parallèles Z'^2 et perpendiculaires $X'^2 + Y'^2$ (la double courbe représente l'oscillation de ses valeurs en fonction de $\omega - \omega_c$). Ces trois courbes résument l'histoire « sans accident » sérieux d'une particule qui a pénétré dans la structure réflectrice avec les caractéristiques $Z'_0 (X'^2 + Y'^2)_0$ qu'on peut lire sur les courbes. La courbe Z a une allure parabolique, son minimum indique la profondeur maximale de pénétration de la particule dans le champ réflecteur.

Discussion de la profondeur de pénétration. — La profondeur de pénétration est le paramètre fondamental caractérisant la réflexion des

charges. Les figures 2, 3 et 4 résument l'influence sur cette profondeur des paramètres suivants :

a. de l'amplitude E du champ électrique H. F., paramètre lié lui-même à la puissance appliquée par l'intermédiaire du coefficient de surtension Q;

b. de l'amplitude B_0 du champ magnétique ($b = \omega_c/\omega =$ acuité de la résonance) et de son gradient δ;

c. enfin de l'amplitude de la vitesse initiale.

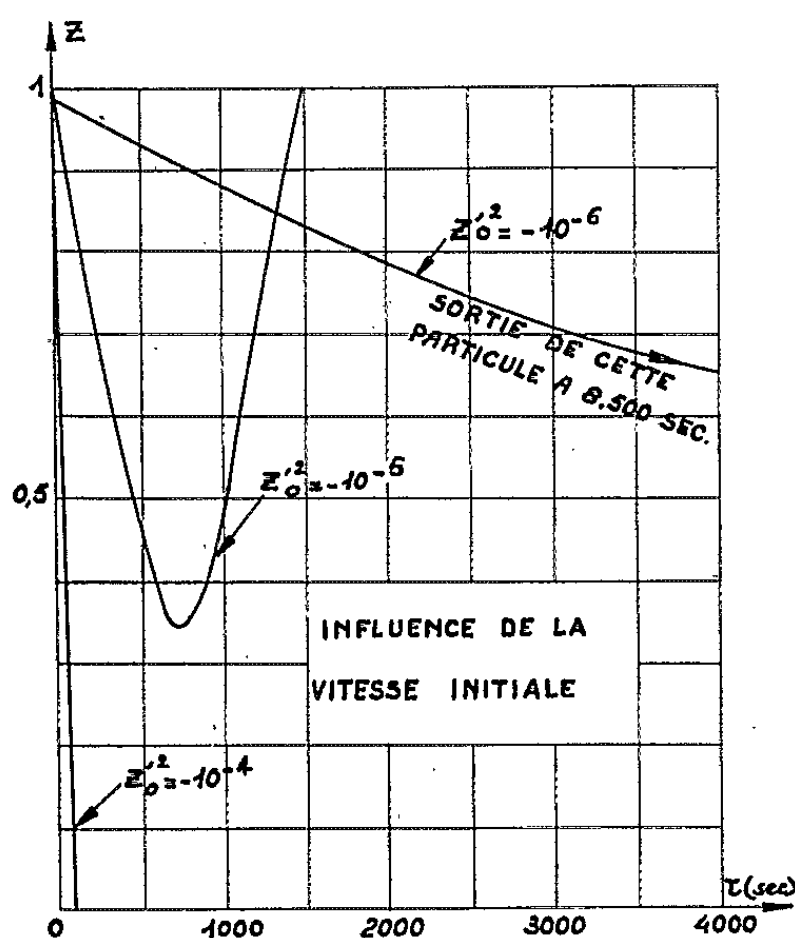


Fig. 3.

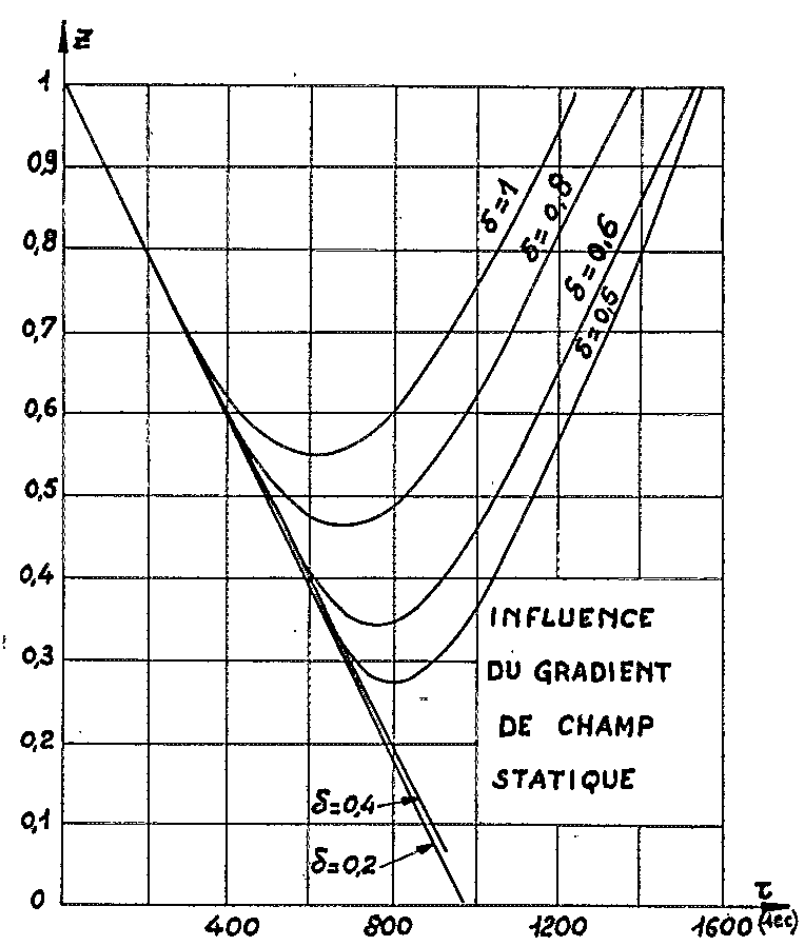


Fig. 4.

Fig. 3. — Influence de la vitesse initiale axiale sur la profondeur de pénétration.

Fig. 4. — Influence du gradient de champ magnétique statique sur la profondeur de pénétration.

Sur la figure 2 on voit que, lorsque le champ E est insuffisant ($g = 0{,}001$) pour une vitesse initiale donnée, les paires $(i + e)$ traversent la cavité réflectrice de part en part. En accroissant E ($g = 0{,}01$ et $g = 0{,}1$) on réduit la profondeur de pénétration (mesurée à partir de l'injection $Z = 1$ dans le réflecteur) et le temps de séjour des particules.

Sur la figure 3, on a maintenu le champ E constant et fait varier la vitesse initiale à l'injection, on retrouve les mêmes conclusions que précédemment.

Sur la figure 4 on voit l'influence du gradient du champ statique. Le commentaire est le même avec, en plus, la remarque suivante : l'effet du gradient est plus sensible sur la profondeur de pénétration que sur le temps de sortie. On remarque que le niveau de la réflexion (profondeur maximale) peut se situer en deçà ou au-delà de la zone de résonance normale ($Z = 0{,}5$).

La figure 5 illustre le dernier commentaire, elle résume l'histoire de l'évolution de l'énergie perpendiculaire d'une particule ayant subi un

accident (comparer à la figure 2) pour deux valeurs différentes du gradient δ. La cause de cette anomalie dans l'allure doit être attribuée à la non-identité de la variation de $X'^2 + Y'^2$ durant les phases de freinage (montée de $X'^2 + Y'^2$ alors que Z'^2 diminue) et de réaccélération (décroissance de $X'^2 + Y'^2$) due à l'une des deux causes de non-linéarité suivantes ou aux deux simultanément :

a. variation relativiste de la masse;

b. action différente du champ H. F. durant les phases de décélération et d'accélération.

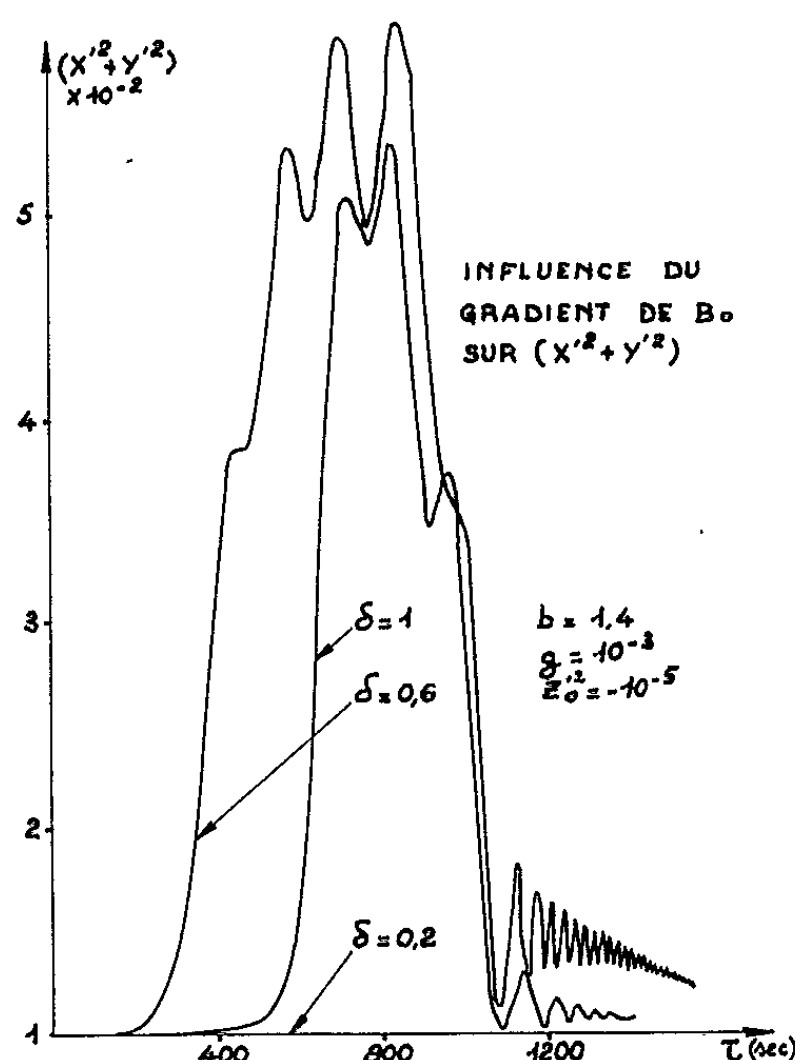


Fig. 5. — Influence du gradient de champ magnétique statique sur l'énergie transversale.

Conclusions. — L'étude théorique démontre l'action réflectrice de la même structure et sa grande tolérance vis-à-vis des phases, des vitesses initiales des particules réfléchies pourvu que les amplitudes de E, B, Δ soient suffisantes.

D'ores et déjà, nous savons que la réalité expérimentale [*cf.* (2), (3), (6)] justifie le modèle théorique adopté quand le faisceau injecté dans le réflecteur est créé par un injecteur qui lui est identique.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) T. Consoli et R. B. Hall, *Fusion nucléaire*, 3, n° 4, 1963, p. 237.
(2) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Fusion nucléaire*, 4, n° 4, 1964 (sous presse).
(3) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, Note C. E. A. n° 490, 1964.
(4) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Fusion nucléaire*, 4, n° 1, mars 1964, p. 48.
(5) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Phys. Lett.*, 10, n° 1, mai 1964, p. 67.
(6) R. Bardet, T. Consoli et R. Geller, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1044.

(C. E. N. Saclay, Services de Physique appliquée.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la stabilité des puits magnétiques pour un plasma de pression finie.* Note (*) de M. **Jean Andréoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

On avait montré (¹), à la limite d'une anisotropie faible, le rôle de la courbure des lignes magnétiques, et par suite le rôle de la profondeur transversale d'un puits magnétique sur la stabilité. On fait apparaître ici, dans une même forme, à la fois le rôle de la courbure et celui de l'anisotropie, qui sont liées respectivement à la profondeur transversale du puits et à sa profondeur longitudinale.

La stabilité des mouvements magnétodynamiques d'un plasma (ordre o en m/q) dépend du signe de la fonctionnelle de Kruskal Oberman. Faute de pouvoir résoudre le problème d'Euler-Lagrange correspondant, on utilise une méthode de groupement des termes de la fonctionnelle; on cherche, par de simples associations algébriques ou par des intégrations par parties, à former des termes dont la partie bilinéaire en $\bar{\xi}$ est un carré. Si l'on peut réduire toute la fonctionnelle à des termes de ce type, les coefficients de ces termes fournissent des conditions suffisantes de stabilité.

Un groupement intéressant est le suivant [notations de (¹)]; de plus,

$$c \equiv \int \sum m \, d\varepsilon \, d\nu \frac{B}{u_{\parallel}} \Theta F_{\varepsilon} \nu^2 B^2 ;$$

$$\begin{aligned}
\delta^2 W = \frac{1}{2} \int d\tau \Bigg\{ & \left(\frac{B^2}{\mu_0} - p_-\right)\left(\frac{\overline{Q}_\perp}{B}\right)^2 + \left(\frac{B^2}{\mu_0} + 2p_+ + c\right)\left(2\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2} + \nabla\cdot\bar{\xi}\right)^2 \\
& + 2\left[-\frac{\overline{J}^2\overline{B}^2}{|\nabla\cdot\bar{\bar{p}}|^2}\frac{\overline{R}}{R^2}\cdot(\nabla\cdot\bar{\bar{p}}) + \overline{J}\cdot\overline{B}\left(\frac{(\nabla\cdot\bar{\bar{p}})\cdot(\nabla\overline{B})\cdot\overline{J}}{|\nabla\cdot\bar{\bar{p}}|^2} + \frac{1}{2}\bar{u}\cdot\nabla\wedge\bar{u}\right)\right]|\bar{\xi}_n|^2 \\
& + \frac{1}{\mu_0}\left[(\bar{\xi}_n\wedge\mu_0\overline{J}_{\parallel})^2 - 2\overline{Q}_\perp\cdot\bar{\xi}_n\wedge\mu_0\overline{J}_{\parallel}\right] - \frac{p_-}{\frac{B^2}{\mu_0}}\overline{J}_{\parallel}\cdot\bar{\xi}\wedge\overline{Q}_\perp \\
& + \nabla\cdot(p_-\bar{n}\,\bar{n})\cdot\nabla\wedge(\bar{\xi}_n\wedge\bar{\xi}) - \left(\bar{\xi}\cdot\nabla p_- + 2p_-\nabla\cdot\bar{\xi} + p_-\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2}\right)\left(\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2}\right) \\
& - (2p_+ + c)\left(\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2}\right)\left(3\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2} + 2\nabla\cdot\bar{\xi}\right) \\
& - \int \sum m \, d\varepsilon \, d\nu \frac{B}{u_{\parallel}} \Theta F_{\varepsilon} \left\langle u_{\parallel}^2\left(\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2}\right) - \nu B\left(\bar{\xi}\cdot\frac{\overline{R}}{R^2} + \nabla\cdot\bar{\xi}\right)\right\rangle^2 \Bigg\}.
\end{aligned}$$

Pour les états à distribution isotrope, on remarquera la condition suffisante de stabilité :

$$-\frac{\overline{R}}{R^2}\cdot\nabla p + \frac{(\overline{J}\cdot\overline{B})\,\overline{J}\cdot(\nabla p\cdot\nabla\overline{B})}{\overline{J}^2\,\overline{B}^2} > 0.$$

Pour les états sans courant parallèle, la fonctionnelle se réduit à l'expression suivante $\left(-\int F_\varepsilon\right.$ est une notation condensée pour le terme intégral sur ε et $\left.\nu\right)$

$$\begin{aligned}\delta^2 W = \frac{1}{2}\int d\tau \Big\{ & \left(\frac{B^2}{\mu_0} - p_-\right)\left(\frac{\overline{Q}_\perp}{B}\right)^2 + \left(\frac{B^2}{\mu_0} + 2p_+ + c\right)\left(2\overline{\xi}.\frac{\overline{R}}{R^2} + \nabla.\overline{\xi}\right)^2 \\ & - 2\frac{\overline{R}}{R^2}.(\nabla.\overline{\overline{p}})\,|\overline{\xi}_n|^2 + p_-\frac{\overline{R}}{R^2}.\nabla\wedge(\overline{\xi}_n\wedge\overline{\xi}) \\ & - \left(\overline{\xi}.\nabla p_- + 2p_-\nabla.\overline{\xi} + p_-\overline{\xi}.\frac{\overline{R}}{R^2}\right)\left(\overline{\xi}.\frac{\overline{R}}{R^2}\right) \\ & - (2p_+ + c)\left(\overline{\xi}.\frac{\overline{R}}{R^2}\right)\left(3\overline{\xi}.\frac{\overline{R}}{R^2} + 2\nabla.\overline{\xi}\right) - \int F_\varepsilon\Big\}.\end{aligned}$$

Les deux premiers termes correspondent aux instabilités d'anisotropie, respectivement l'instabilité d'onde d'Alfven et l'instabilité d'onde « miroir »; en effet, à la limite d'un plasma homogène, on a

$$\delta^2 W = \frac{1}{2}\int d\tau\left\{\left(\frac{B^2}{\mu_0} - p_-\right)\left(\frac{\delta\overline{B}_\perp}{B}\right)^2 + \left(\frac{B^2}{\mu_0} + 2p_+ + c\right)\left(\frac{\delta\overline{B}_\parallel}{B}\right)^2 - \int F_\varepsilon\right\}.$$

Le troisième terme correspond à l'instabilité d'interchange; en effet, à la limite d'un plasma à distribution isotrope, on a

$$\delta^2 W = \frac{1}{2}\int d\tau\left\{\frac{1}{\mu_0}|\overline{Q} - \overline{\xi}_n\wedge\mu_0\overline{J}|^2 - 2\frac{\overline{R}}{R^2}.\nabla p\,|\overline{\xi}_n|^2 - \int F_\varepsilon\right\}.$$

Les termes non réduits à la forme de carré sont nuls lorsque le produit de l'anisotropie par la courbure $[\sim p_-(1/R)]$ est nul.

A la limite d'un état à β élevé ($\beta \gg 1$) l'anisotropie est faible, et la condition portant sur le sens de la courbure tend vers la condition nécessaire et suffisante de stabilité. A la limite d'un état à β faible ($\beta \ll 1$) le sens de la variation spatiale de $J(\varepsilon, \nu, \overline{\Phi})$ joue un rôle essentiel dans la condition nécessaire et suffisante de stabilité. Le sens de la courbure joue donc un rôle dominant dans la condition nécessaire et suffisante de stabilité sur tout le domaine en β, et l'ensemble des états marginaux est constitué en grande partie par des états à faible courbure. Dans cette partie du domaine marginal, les termes non réduits à la forme de carré sont donc faibles, et en les négligeant on a les conditions de stabilité

$$\frac{B^2}{\mu_0} - p_- > 0, \qquad \frac{B^2}{\mu_0} + 2p_+ + c > 0, \qquad \overline{R}.(\nabla.\overline{\overline{p}}) < 0.$$

Un état à lignes magnétiques quasi-rectilignes (dans le domaine où se trouve le plasma $\overline{\overline{p}} \neq 0$) résultera de la déformation d'un puits magnétique (champ dans le vide) par le champ diamagnétique créé par les courants de magnétisation du plasma

$$\overline{J} = \nabla\wedge\overline{M} \qquad \text{avec} \quad \overline{M} = \int\sum m\,d\varepsilon\,d\nu\,\frac{B}{u_\parallel}\,\Theta F(-\nu\overline{n})$$

Une telle configuration est un système à miroirs magnétiques; l'anisotropie de pression est donc telle que $p_\perp > p_\parallel$, et la condition $(B^2/\mu_0) - p_- > 0$ est toujours satisfaite.

L'autre condition sur l'anisotropie est satisfaite si l'on a

$$\nabla_\parallel p_\perp . \nabla_\parallel \left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp \right) < 0.$$

L'anisotropie critique peut être évaluée de la manière suivante :

$$\frac{|2p_+ + c|}{|p_-|} = \frac{|\nabla_\parallel p_\perp|}{|\nabla_\parallel p_\parallel|} \sim \frac{p_\perp}{p_\parallel},$$

d'où

$$\beta\left(\frac{p_\perp}{p_\parallel} - 1\right) \lesssim 2.$$

La condition sur la courbure est satisfaite si l'on a

$$\nabla_\perp p_\perp . \nabla_\perp \left(\frac{B^2}{2\mu_0} + p_\perp \right) < 0.$$

Si la distribution spatiale de la pression a un seul maximum, les deux conditions ci-dessus, portant respectivement sur l'anisotropie et sur la courbure, expriment que la « pression perpendiculaire totale » $[(B^2/\mu_0) + p_\perp]$ n'a pas de maximum au sein du plasma. On a ainsi une évaluation du β critique supportable par une configuration à puits magnétique

$$\beta_c \sim \frac{\delta_m \left(\dfrac{B^2}{2\mu_0} \right)}{\dfrac{B^2}{2\mu_0}}$$

où δ_m indique la plus petite variation entre le centre du puits et le bord du plasma. En pratique, cette plus petite variation sera souvent la variation transversale.

Un autre groupement également intéressant est le suivant :

$$\delta^2 W = \frac{1}{2} \int d\tau \left\{ \frac{\left(\dfrac{B^2}{\mu_0} + p_\perp - p_\parallel \right)}{\dfrac{B^2}{\mu_0}} \overline{J}_\parallel . \overline{\xi} \wedge \overline{Q}_\perp - \int F_\varepsilon + \left(\frac{B^2}{\mu_0} + p_\perp - p_\parallel \right) \left(\frac{\overline{Q}_\perp}{B} \right)^2 \right.$$
$$+ (\overline{n}\,\overline{n} : \nabla\overline{\xi})\,\overline{\xi}. \left(\nabla p_\parallel - (p_\parallel - p_\perp) \frac{\nabla B}{B} \right) + \left(\frac{B^2}{\mu_0} + 2p_\perp + c \right) \left(\frac{\overline{Q}_\parallel}{B} \right)^2$$
$$\left. - \left[2(\overline{n}\,\overline{n} : \nabla\overline{\xi} - \nabla . \overline{\xi}) - \overline{\xi}. \frac{\nabla B}{B} \right] \overline{\xi}. \left(\nabla p_\perp - (2p_\perp + c) \frac{\nabla B}{B} \right) \right\}.$$

En effet, si l'on considère des états sans courant parallèle et à distribution indépendante de $J = \int u_{\parallel} \, dl$, soit $F = F(\varepsilon, \nu)$, les moments — et en particulier le tenseur des pressions — ne dépendent de l'espace que par B; les relations générales entre les composantes longitudinales des gradients de $p_{\perp}$, $p_{\parallel}$ et B deviennent alors des relations entre les vecteurs gradients eux-mêmes, et les termes non réduits à des carrés sont nuls. Dans ce cas, la réduction est donc complète. Ce résultat a été donné par R. J. Hastie et J. B. Taylor (²). Pour une configuration à puits magnétique, la condition de stabilité s'écrit

$$\nabla\left(\frac{B^2}{2\mu_0}\right)\cdot\nabla\left(\frac{B^2}{2\mu_0}+p_{\perp}\right) > 0.$$

Pour ces distributions particulières, les composantes parallèles et perpendiculaires de $\nabla p_{\perp}$ et $\nabla p_{\parallel}$ ne sont pas indépendantes; l'anisotropie de pression et l'inhomogénéité transversale sont liées, ce qui explique que la distinction entre instabilité « miroir » et instabilité « interchange » disparaît.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(¹) J. ANDRÉOLETTI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5183.
(²) R. J. HASTIE et J. B. TAYLOR, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 123.

(Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Pertes d'énergie subies par des ions rapides* (80 keV) *de lithium après collision avec des atomes de gaz rares.* Note (*) de MM. **Michel Barat**, **Jacques Baudon** et **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avons décrit les résultats expérimentaux concernant les pertes discrètes subies par des ions de gaz rares traversant des cibles constituées par des atomes de gaz rares. Pour permettre des comparaisons intéressantes nous avons utilisé des ions Li^+ comme projectiles, sur des cibles constituées par des atomes de gaz rares. On pourra remarquer que les courbes obtenues avec le lithium ressemblent de façon très nette à celles qui correspondent aux ions He^+ traversant les mêmes gaz.

La source d'ions lithium. — Les ions Li^+ sont fournis par un canon triode dont le filament porte une petite sphère d'alumino-silicate de lithium, fondue à chaud sous vide. L'émission est suffisante pour une puissance de chauffage de 9 W ($I = 3$ A, $V = 3$ V). Les ions Li_7^+ et Li_6^+ sont séparés à la sortie du monochromateur, et leurs intensités respectives sont :

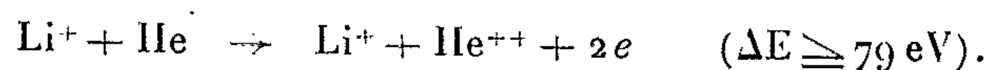
$$Li_7^+ = 2,3.10^{-9} A; \quad Li_6^+ = 0,2.10^{-9} A.$$

L'emploi de cette source d'ions a permis d'avoir une très bonne stabilité du courant ionique et surtout une résolution supérieure à celle obtenue avec la source d'ions Penning fonctionnant avec les gaz rares. En l'absence de cible, la résolution de l'appareil est de 4 eV (largeur de raie à mi-hauteur).

Cible hélium. — Le premier pic, très important, autour de $\Delta E = 27$ eV, correspond à l'ionisation de l'hélium ($\Delta E \geq 24,6$ eV); on remarque, pour les faibles pressions (2.10^{-2} mm de mercure) que le maximum est déplacé vers les faibles énergies; la raie débute alors à des énergies correspondant aux premiers niveaux d'excitation de l'atome d'hélium. Ce premier pic a donc une structure complexe, comme nous le verrons plus nettement lors des collisions avec l'argon, le krypton et le xénon.

Une deuxième perte à $\Delta E = 59$ eV, visible seulement pour une pression supérieure à 5.10^{-2} mm de mercure, et qui devient importante pour $p > 9.10^{-2}$ mm de mercure serait peut-être due aux chocs doubles.

Un troisième pic faible à $\Delta E = 79$ eV correspond à l'ionisation double directe de l'hélium


$$Li^+ + He \rightarrow Li^+ + He^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geq 79 \text{ eV}).$$

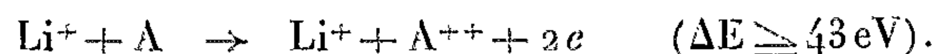
Cible néon. — Un premier pic, dont le maximum correspond à $\Delta E = 30$ eV a la même structure que dans le cas précédent, et présente une inflexion à $\Delta E \simeq 22$ eV, correspondant à l'ionisation simple du néon.

Un pic, important aux fortes pressions, à $\Delta E = 60$ eV, est dû sans doute aux chocs doubles.

A plus forte pression encore on observe une perte vers 103 eV.

Cible argon. — La structure du premier pic correspondant à l'ionisation simple est la même que dans le cas de la cible d'hélium, mais la structure apparaît plus nettement : à basse pression la perte $\Delta E = 15$ eV est visible (énergie d'ionisation : 15,75 eV); à pression plus élevée, elle se traduit par une inflexion sur le flan du pic situé à $\Delta E = 23$ eV.

On trouve un deuxième pic à 43 eV correspondant à l'ionisation double directe



$$Li^+ + A \rightarrow Li^+ + A^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geqq 43\,\text{eV}).$$

Enfin un troisième pic correspond à $\Delta E = 64$ eV.

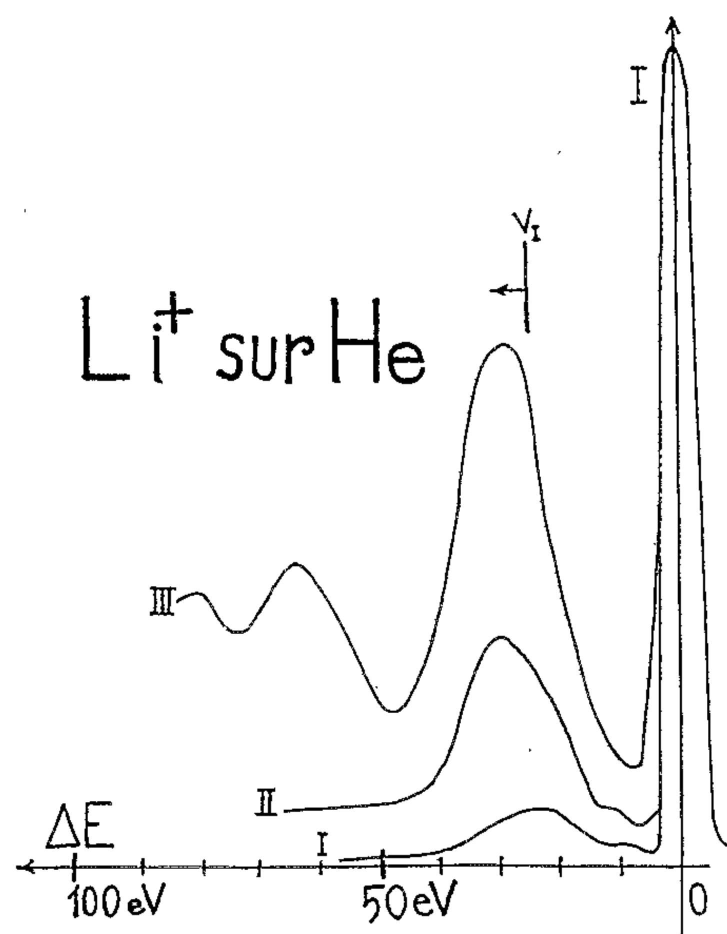


Fig. 1.

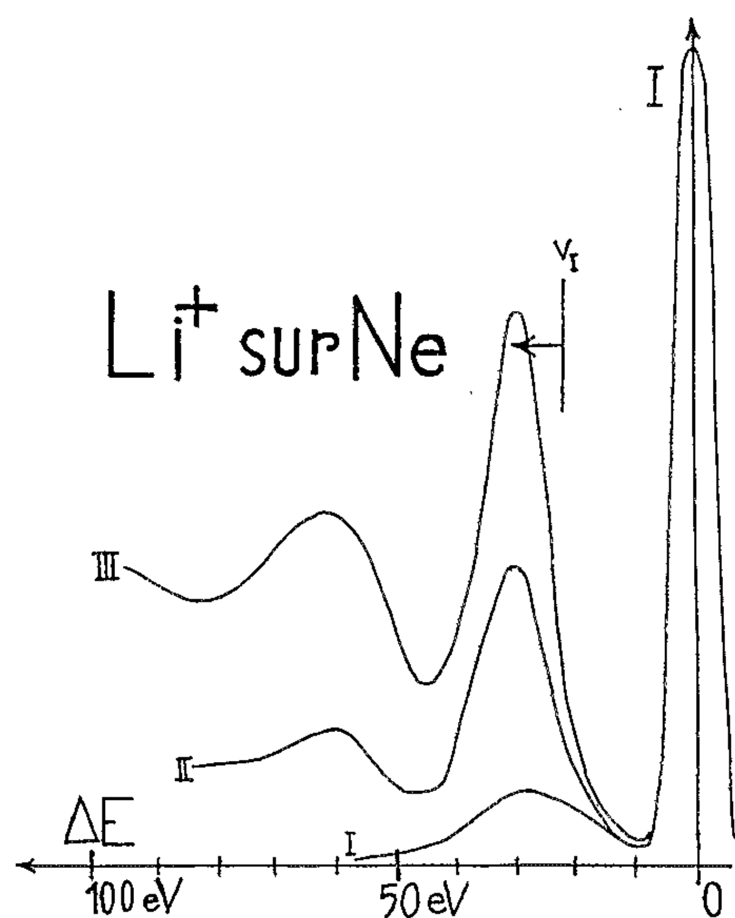


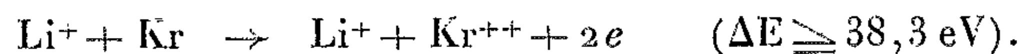
Fig. 2.

Fig. 1. — Cible hélium.
I. $p = 2.10^{-2}$ Torr;
II. $p = 4{,}8.10^{-2}$ Torr;
III. $p = 7.10^{-2}$ Torr
(p = pression dans la chambre cible).

Fig. 2. — Cible néon.
I. $p = 2{,}4.10^{-2}$ Torr;
II. $p = 5{,}4.10^{-2}$ » ;
III. $p = 6{,}5.10^{-2}$ » .

Cible krypton. — Le premier pic est ici nettement dédoublé : $\Delta E = 15$ eV correspondant à l'ionisation du krypton est toujours plus important à basse pression alors que le deuxième à $\Delta E = 23$ eV prédomine à pression plus élevée.

On remarque ensuite une perte à $\Delta E = 41$ eV; elle correspond à

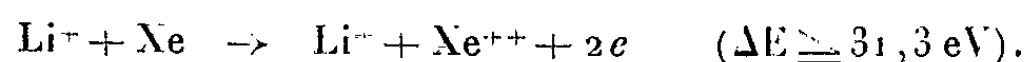


$$Li^+ + Kr \rightarrow Li^+ + Kr^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geqq 38{,}3\,\text{eV}).$$

Une perte $\Delta E = 52$ eV n'est visible qu'à pression plus élevée.

Cible xénon. — La première perte se dédouble encore mieux en un premier pic à $\Delta E = 13$ eV correspondant à l'ionisation simple du xénon ($\Delta E \geqq 12,1$ eV) et un deuxième pic à $\Delta E = 21$ eV.

Une autre perte à $\Delta E = 33$ eV semble être une collision avec double ionisation



$$Li^{+} + Xe \rightarrow Li^{+} + Xe^{++} + 2e \qquad (\Delta E \geqq 31,3 \text{ eV}).$$

Une quatrième perte se trouve à $\Delta E = 46$ eV.

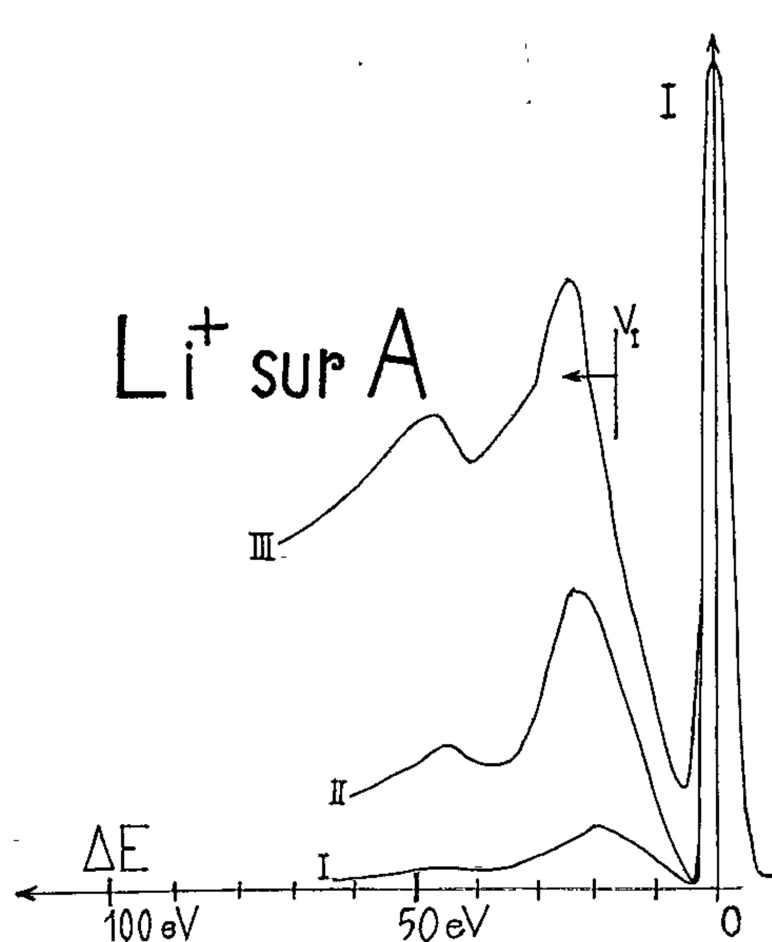


Fig. 3.

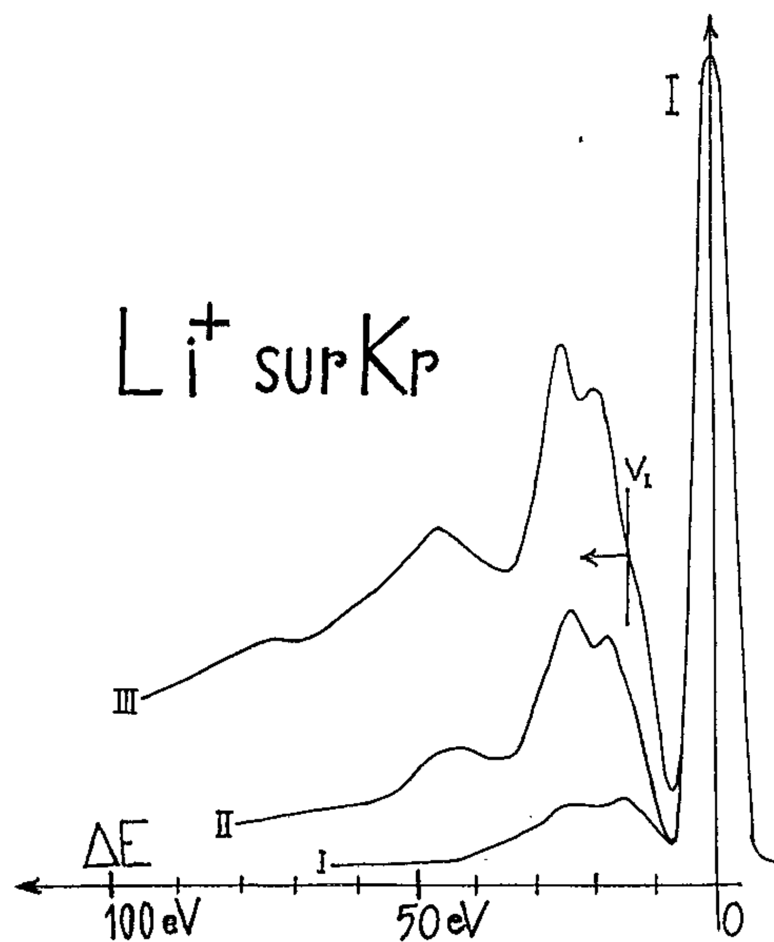
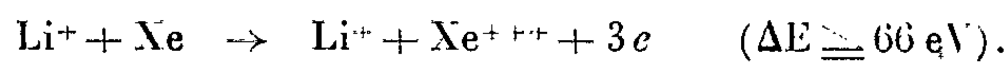


Fig. 4.

Fig. 3. — Cible argon.
I. $p = 6,4.10^{-3}$ Torr;
II. $p = 1,7.10^{-2}$ » ;
III. $p = 3,2.10^{-2}$ » .

Fig. 4. — Cible krypton.
I. $p = 3,5.10^{-3}$ Torr;
II. $p = 1,4.10^{-2}$ » ;
III. $p = 1,8.10^{-2}$ » .

Une cinquième à 65 eV peut correspondre à une triple ionisation



$$Li^{+} + Xe \rightarrow Li^{+} + Xe^{+++} + 3e \qquad (\Delta E \geqq 66 \text{ eV}).$$

Comparaison de différents résultats. — Si nous comparons ces résultats avec ceux que nous avons obtenus avec des ions He^{+}, on remarque que les spectres sont peu différents et que les intensités relatives des pertes à pression donnée sont semblables : ceci provient des dimensions très voisines des ions Li^{+} et He^{+}.

Nous pouvons aussi comparer nos résultats avec ceux obtenus dans des conditions semblables, d'une part par Boersch ([3]), d'autre part par Kushnir

et Kabanov ([4]) qui ont tous deux opéré à des pressions dans la chambre cible voisine et à des tensions comparables.

Hélium. — Nos résultats concordent parfaitement avec ceux de Kushnir et Kabanov, en considérant que la perte à 23 eV n'est pas séparée du pic d'ionisation. La concordance est moins bonne avec les résultats de Boersch pour la région des pertes supérieures à 36 eV; d'autre part, Boersch ne signale pas de pic important vers 59 eV.

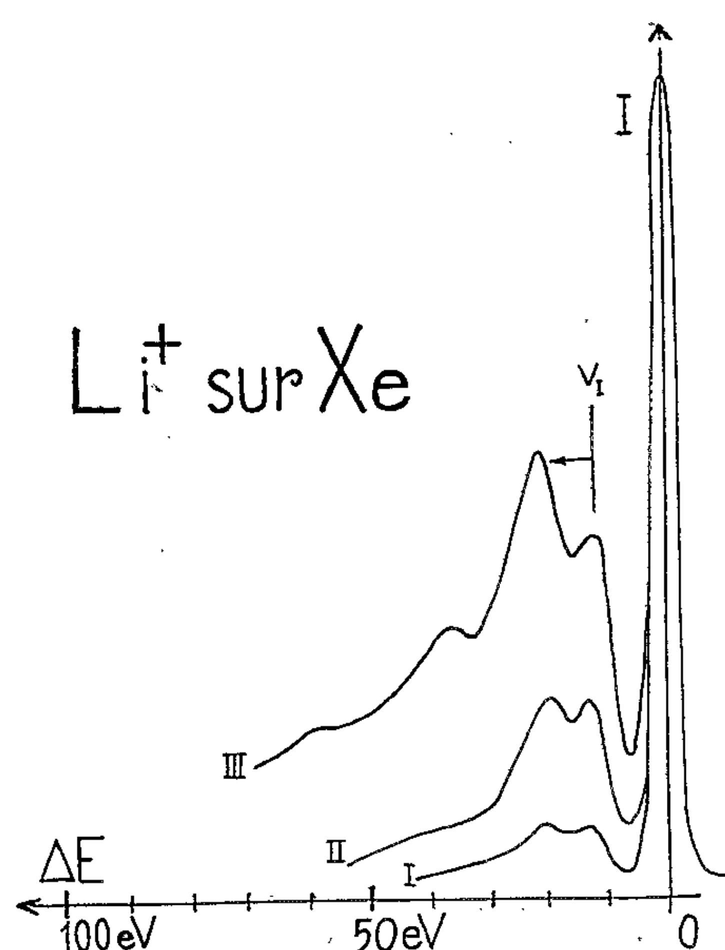


Fig. 5. — Cible xénon.
I. $p = 2{,}3.10^{-3}$ Torr;
II. $p = 4{,}5.10^{-3}$ » ;
III. $p = 9{,}2.10^{-3}$ » .

Néon. — Mauvais accord avec Boersch qui ne trouve pas de pic important vers 30 eV.

Argon. — Accord assez bon avec Kushnir et Kabanov ainsi que Boersch pour le premier maximum.

Krypton et xénon. — Assez bon accord avec Boersch pour $\Delta E < 30$ eV; sauf pour les intensités des pertes par excitation qui sont plus grandes que les nôtres.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) M. Barat, J. Baudon et A. Septier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5379.
([2]) M. Barat, J. Baudon et A. Septier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5603.
([3]) H. Boersch, G. Forst et S. Schweda, *Z. Physik*, 174, 1963, p. 446.
([4]) Iu. M. Kushnir, A. N. Kabanov et L. N. Krumiakova, *Radio Eng. Electronic Phys.*, 5, n° 4, 1960, p. 672.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE QUANTIQUE. — *Étude expérimentale et théorique du claquage de l'air sous l'action d'un faisceau laser.* Note (*) de MM. **Michel Berry**, **Yves Durand**, **Pierre Nelson** et **Pierre Veyrie**, présentée par M. Francis Perrin.

Quelques millimètres d'air à la pression atmosphérique suffisent à absorber 80 % de l'énergie du faisceau focalisé d'un laser déclenché.
La théorie des processus multiphotoniques permet de retrouver les courbes expérimentales.

Cette expérience a pour but de mettre en évidence l'existence des processus multiphotoniques.

Dispositif expérimental. — Le faisceau créé par un laser est focalisé dans l'air par une lentille convergente.

Un calorimètre placé derrière le point de focalisation permet de mesurer l'énergie transmise en fonction de la distance focale de la lentille.

Nous avons utilisé un laser à rubis, déclenché par un prisme tournant, et construit par la C. G. E. Ce laser délivre 0,8 J en 30 ns. L'étude photométrique de la structure du faisceau a révélé une divergence de demi-angle $\alpha = 2.10^{-3}$ rad.

Le diamètre du faisceau étant D = 1 cm, nous avons pu utiliser des lentilles simples. Le rayon de la tache de focalisation est $f\alpha$ pour une large gamme de distances focales.

Les énergies sont mesurées à l'aide d'un calorimètre T. R. G. Le point de focalisation doit être toujours placé à la même distance du cône calorimétrique.

Un très grand soin dans la conduite des expériences permet d'obtenir la répétitivité des résultats. Le coefficient de transmission T, donné par une mesure relative, est alors déterminé avec une excellente précision (10 %). Au contraire, les mesures absolues d'énergie et de divergence sont sujettes à des erreurs systématiques : l'intensité lumineuse n'est connue qu'à 30 % près, l'erreur étant commune à toutes les mesures effectuées au cours d'une même série d'expériences.

Résultats. — Les points expérimentaux sont représentés sur la figure 1. Nous voyons apparaître un seuil très net, qui correspond à l'apparition d'un claquage de l'air visible à l'œil nu. Il y a donc une relation entre l'ionisation de l'air et l'absorption de la lumière. Le coefficient de transmission descend jusqu'à T = 0,2.

Interprétation. — Ni l'énorme absorption de lumière, ni l'existence d'un seuil ne peuvent être expliqués par la théorie usuelle de l'ionisation par de hautes fréquences. Les processus monophotoniques ordinaires sont inopérants. Nous devons donc envisager l'intervention de processus multiphotoniques [1].

Nous supposons que l'air est ionisé par effet photoélectrique multiple; puis qu'il continue à absorber par bremsstrahlung inverse multiple.

Il faut au moins $S = 8$ photons pour ioniser l'air. La lumière sera concentrée dans un cylindre de rayon $f\alpha$, de longueur

$$L = \frac{4f^2\alpha}{D}. \tag{1}$$

Soit N la densité d'atomes initiale, n la densité électronique, a et b les constantes caractéristiques de l'effet photoélectrique et du bremsstrahlung.

La théorie des processus multiphotoniques [1] permet d'écrire

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -a(N-n)\, I \sum_{7}^{\infty} \frac{J^s}{s!} - bn^2 I e^J, \tag{2}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = a(N-n)\, \frac{I}{h\nu} \sum_{7}^{\infty} \frac{J^s}{(s+1)!}, \tag{3}$$

avec $J = I/I_0$ et $I_0 = 5.10^9\ \mathrm{W/cm^2}$ et où n et I sont des fonctions de x et t avec les conditions limites

$$n(x, 0) = 0, \qquad I(0, t) = \frac{W}{\pi f^2 \alpha^2 \tau} = I_1 \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq t \leqq \tau, \tag{4}$$

W est l'énergie du laser, τ la durée de l'impulsion.

Nous mesurons le coefficient moyen de transmission

$$T = \frac{1}{\tau I_1} \int_0^{\tau} I(t, L)\, dt. \tag{5}$$

Nous calculons les coefficients T_1 et T_2 obtenus à partir de l'équation (2) en faisant $n = 0$ et $n = N$. Nous remarquons que l'ionisation à l'origine est décrite par l'équation

$$n(0, t) = N[1 - e^{-qt}], \qquad q = \frac{a I_0}{h\nu} \sum_{1}^{\infty} \frac{J^s}{s!}. \tag{6}$$

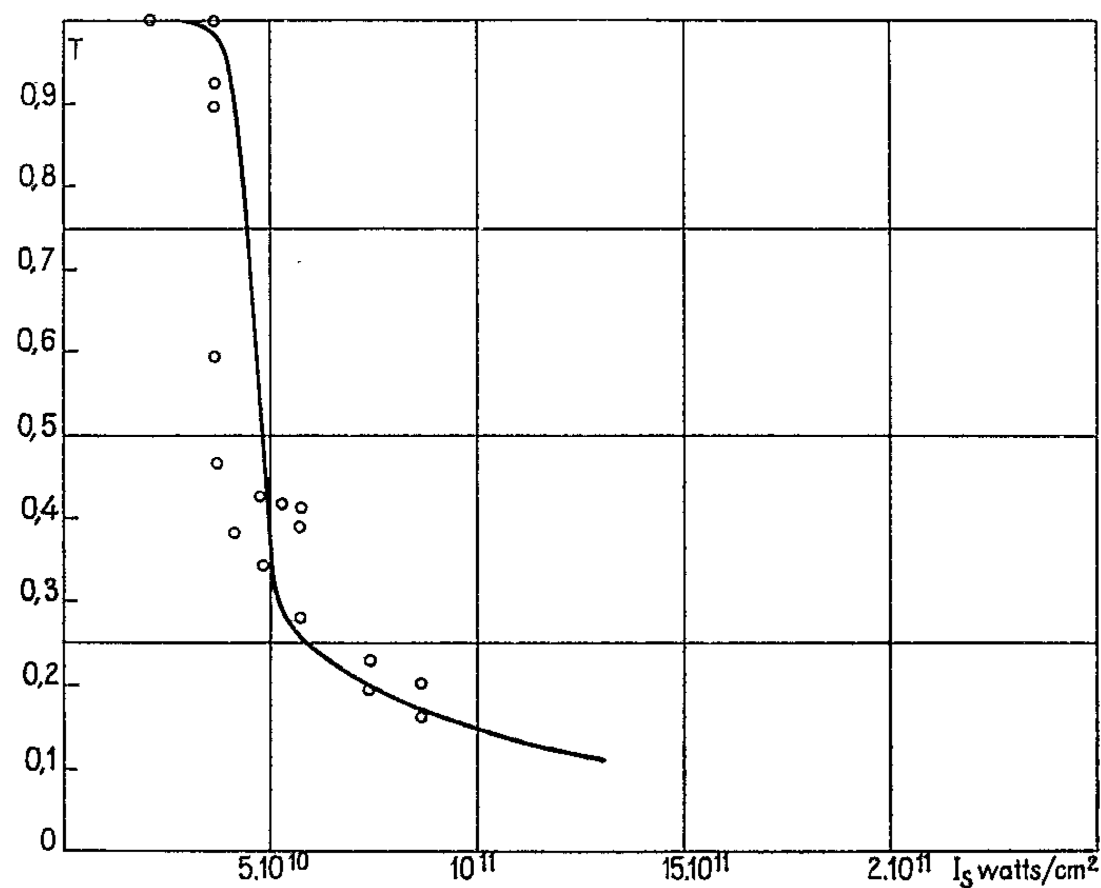
Comme une expression approchée de (2) pourrait être

$$\frac{dI}{dx} = -A(N-n)\, I - Bn^2 I, \tag{7}$$

nous utilisons la solution approchée suivante :

$$\mathrm{Log}\, T = \exp\left(-\frac{q\tau}{2}\right) \mathrm{Log}\, T_1 + \left[1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{2}\right)\right]^2 \mathrm{Log}\, T_2. \tag{8}$$

La courbe théorique est représentée sur la figure. Nous avons adopté les valeurs $a = 0{,}5 \,.\, 10^{-24} \text{cm}^2$, $b = 1{,}3 \,.\, 10^{41} \text{cm}^5$. L'accord avec les résultats expérimentaux est bon. Il nous semble que cette concordance montre



1° que l'absorption de lumière est bien due à l'effet photoélectrique multiple, puis au bremsstrahlung inverse multiple;

2° que l'ionisation de l'air est due à l'effet photoélectrique multiple

3° que notre description des phénomènes multiphotoniques est acceptable.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) P. NELSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2185.

ÉMISSION STIMULÉE. — *Influence de la puissance de pompage sur le coefficient d'amplification d'une raie de fluorescence de la vapeur d'iode excitée par la raie* $\lambda = 5\,461$ Å *du mercure.* Note (*) de Mme **Geneviève Rivoire**, MM. **Hubert Hervet** et **René Dupeyrat**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les mesures antérieures concernant l'amplification de raies de fluorescence de l'iode ont été confirmées. Dans cette étude il apparaît que, suivant la densité du rayonnement excitateur, le milieu peut être, soit absorbant, soit amplificateur. On propose une explication théorique des résultats.

Nous avons signalé (1) l'existence d'un phénomène d'amplification pour la raie de fluorescence $\lambda = 5\,525$ Å de la vapeur d'iode sous faible pression (0,2 mm de mercure), excitée par la raie $\lambda = 5\,461$ Å d'une lampe à vapeur de mercure refroidie. Le montage utilisé était conforme à la figure 1, la valeur de k (coefficient d'amplification) se déduisant facilement de l'expression :

$$e^{kl} = \frac{I_{a+b} - I_a}{I_b}.$$

Rappelons l'expression du coefficient d'amplification $k(\nu_0)$ pour un phénomène d'émission stimulée

$$k(\nu_0) = \frac{c^2}{\nu_0^2}\,\frac{1}{\tau}\,\frac{1}{8\pi}\,(N_3 - N_2)\,\frac{1}{\overline{\Delta\nu}} \quad (^2),$$

ν_0, fréquence au centre de la raie de fluorescence;

$\overline{\Delta\nu}$, largeur moyenne de la raie de fluorescence, définie par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu - \nu_0)\,d\nu = f(0)\,\overline{\Delta\nu},$$

où $f(\nu - \nu_0)$ représente le profil de la raie;

N_3, population de l'état excité E_3;

N_2, population de l'état final E_2, la transition considérée ayant lieu entre les états E_3 et E_2 (voir *fig.* 1);

τ, durée de cette transition.

Dans l'expression de $k(\nu_0)$, seul le terme $(N_3 - N_2)$ d'inversion de population dépend de la puissance de pompage efficace P par unité de volume dans les tubes d'iode, c'est-à-dire de la puissance efficace fournie par la lampe à mercure sur la raie $\lambda = 5\,461$ Å.

L'étude des variations de $k(\nu_0)$ en fonction de P a été réalisée en interposant entre la lampe et les tubes a et b des filtres de taux d'absorption différents pour la raie excitatrice; elle a conduit aux résultats reportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Coefficient d'amplification en fonction de la puissance excitatrice.

P.	e^{kl}.	k.
P_0, puissance efficace maximale	1,67	+8,5
$\frac{65}{100} P_0$	1,44	+6
$\frac{47}{100} P_0$	1,24	+3,6
$\frac{36}{100} P_0$	0,96	−0,7
$\frac{25}{100} P_0$	0,83	−3,2
$\frac{9}{100} P_0$	0,66	−7

Enfin, une mesure destinée à déterminer la valeur de k pour une puissance excitatrice nulle a été effectuée dans les conditions suivantes : le tube b reçoit la puissance excitatrice 0,5 P_0 environ, et le tube a n'est pas excité.

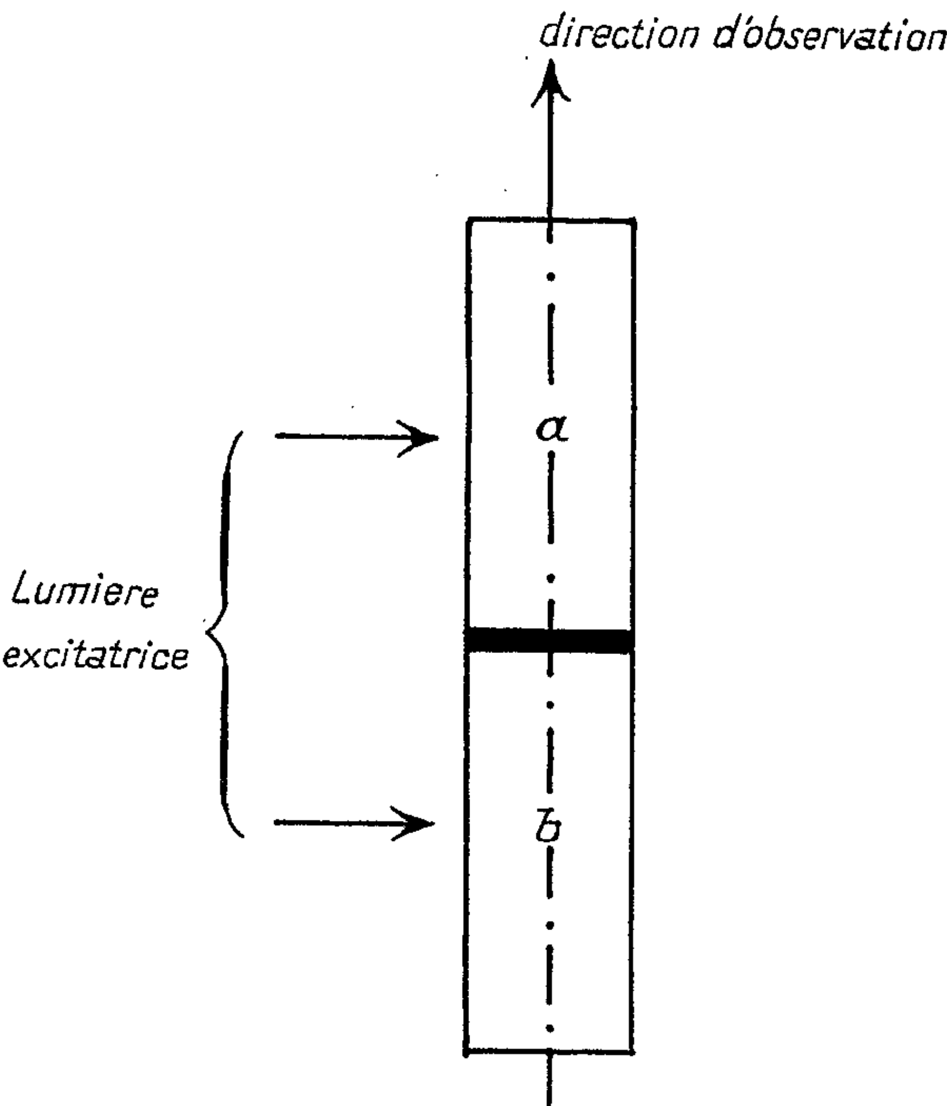


Fig. 1. — Schéma de principe de montage. Tube divisé en deux compartiments (a et b).

Toutes ces mesures sont reportées sur la courbe de la figure 2.

L'interprétation théorique de cette courbe appelle différentes remarques :

1. Soit P_a la puissance excitatrice par unité de volume dans a et P_b la puissance excitatrice par unité de volume dans b.

I_b dépend de P_b.

k dépend de P_a et de I_b, donc de P_a et de P_b.

La valeur k_A de k au point A a été obtenue pour une valeur moyenne de P_b, et pour $P_a = 0$, alors que les valeurs de k aux points B et C voisins de A ont été obtenues pour des valeurs faibles de $P_a = P_b$.

Ces remarques nous serviront à faire un calcul théorique de k_A.

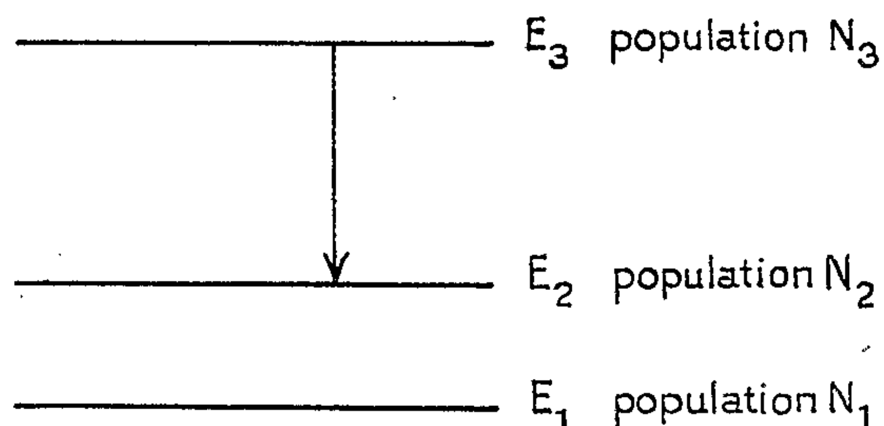


Fig. 2. — Schéma des niveaux d'énergie de l'iode.

2. *Calcul théorique de* k_A. — Soit $\rho(\nu_0)$ la densité moyenne du rayonnement de fréquence ν_0 dans le tube a; l'étude des équations d'équilibre des populations des niveaux E_1, E_2, E_3 pour des puissances excitatrices faibles conduit aux résultats :

$$N_2 + N_3 = \frac{N_0}{3},$$

$$N_2 = N_0 \frac{A_{23} + B_{23}\rho(\nu_0)}{A_{23} + 2B_{23}\rho(\nu_0)};$$

N_0 et $N_0/3$ sont respectivement les populations des états E_1 et E_2 à l'équilibre thermodynamique (ici $N_0 = 4.10^{21}$ mol/cm^3).

A_{23} et B_{23} sont les coefficients d'Einstein pour la transition $E_2 \rightleftharpoons E_3$.

Les résultats expérimentaux montrent que, dans les conditions d'excitation utilisées pour la mesure de k_A, $B_{23}\rho(\nu_0) \leqq 0{,}1\ A_{23}$.

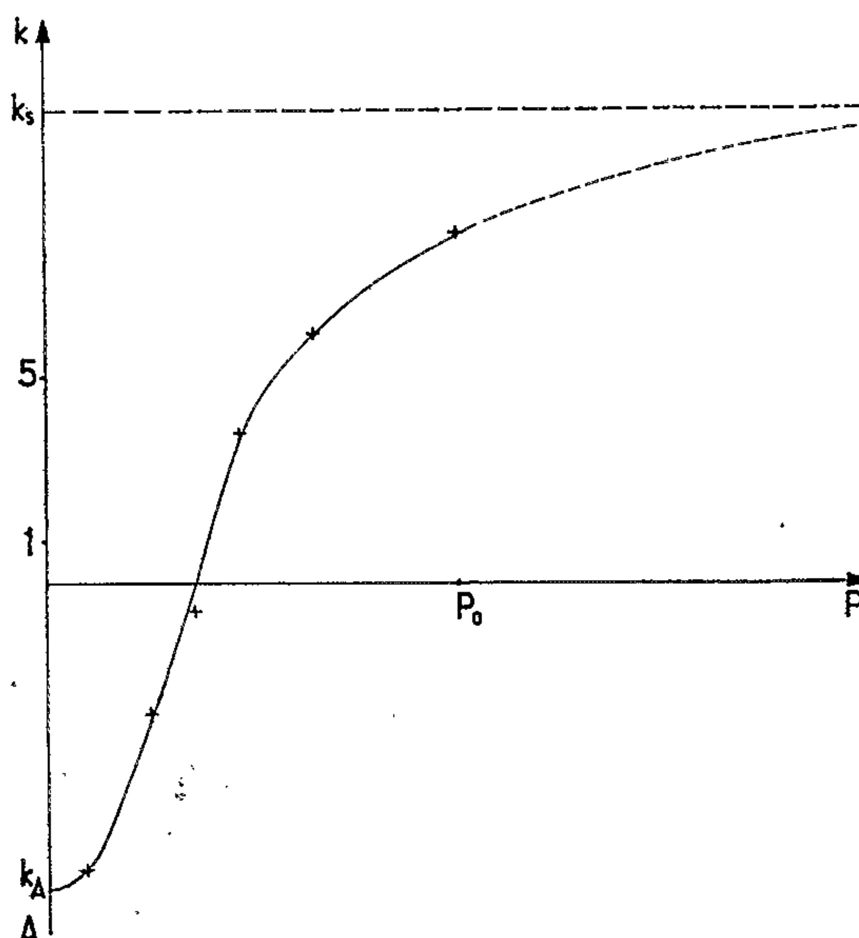


Fig. 3. — Coefficient d'amplification en fonction de la puissance excitatrice.

On en déduit

$$|N_3 - N_2| \geqq 0{,}8 \frac{N_0}{3},$$

soit en posant $\mu = (c^2/\nu_0^2)(1/8\pi)(1/\tau)(1/\Delta\bar{\nu})$,

$$\mu \times 0{,}8 \frac{N_0}{3} \leqq |k_{A\,\text{théor}}| \leqq \mu \frac{N_0}{3}.$$

3. *Calcul théorique de la valeur maximale k_M de k.* — Comme ci-dessus, l'étude simplifiée des équations d'équilibre des populations des niveaux E_1, E_2, E_3, dans le cas de rayonnements excitateurs très forts, conduit à une inversion de population maximale $(N_3 - N_2)_M - (N_0/2)$, c'est-à-dire à une valeur maximale de k : $k_M = (N_0/2)\,\mu$.

4. *Relation entre k_A et k_S.* — Nous avons trouvé une relation théorique simple entre k_M et $k_{A\,\text{théor}}$:

$$3\,|k_{A\,\text{théor}}| \leqq 2\,k_M \leqq 3{,}7\,|k_{A\,\text{théor}}|$$

si nous portons dans cette relation :

— pour k_M la valeur k_S mesurée sur la courbe 3, soit $k_S = 11{,}5$;

— pour $|k_{A\,\text{théor}}|$ la valeur $|k_A|$ mesurée sur la courbe, soit $|k_A| = 7{,}5$ nous constatons que la relation précédente se vérifie convenablement.

Ce travail sera complété par l'exploration des différents doublets et par l'étude des phénomènes perturbateurs.

(*) Séance du 10 août 1964.

(1) G. Rivoire et R. Dupeyrat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2575.

(2) Le coefficient $1/8\pi$ est valable pour des rayonnements isotropes. Pour des rayonnements émis dans un angle solide $(\Delta\omega)$, il y aurait lieu de remplacer $1/8\pi$ par $8\pi/(\Delta\omega)^2$.

(Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences de Reims, 3, rue Arthur Decès, Reims, Marne.)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Dispersion rotatoire magnétique de quelques ions paramagnétiques.* Note (*) de M. **Bernard Briat**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons étudié la dispersion rotatoire magnétique (D. R. M.) de solutions de composés minéraux paramagnétiques : ferricyanure de potassium et sels cobalteux. Certains résultats ont été publiés récemment; toutefois, nos travaux apportent des précisions supplémentaires. En particulier, nous avons noté l'influence de la concentration sur la D. R. M. de l'ion $[FeCN_6]^{3-}$; pour six sels cobalteux, le domaine de longueurs d'onde a été étendu jusqu'à 3 000 Å sauf quand l'absorption était trop intense (ion NO_3^-). Le bromure cobalteux a été étudié dans deux solvants : eau et éthanol.

Conditions expérimentales. — Nous avons utilisé un spectropolarimètre identique à celui que nous avons déjà décrit ([1]), mais amélioré. Une stabilité mécanique accrue assure la reproductibilité des mesures à mieux que $0,5.10^{-3}$ dg près jusqu'à 3 000 Å.

La différence de potentiel magnétique H.l entre les deux extrémités de la cuve était de 1244 Oe.cm. En outre, nous nous sommes toujours assurés que la densité optique de nos solutions était inférieure à l'unité au centre des bandes d'absorption. Le pouvoir rotatoire magnétique spécifique est exprimé en 10^{-6} dg.Oe^{-1}.g^{-1}.cm^2.

Résultats. — 1° *Ferricyanure de potassium.* — L'étude de la variation de l'angle de rotation α en fonction de la concentration c, pour différentes longueurs d'onde (*fig.* 1) montre que dans ce cas, la loi d'additivité de Verdet s'applique particulièrement bien; α varie linéairement en fonction de c. Ceci confirme les résultats obtenus par Steingiser et Hyman ([2]) pour $\lambda = 5\,893$ Å.

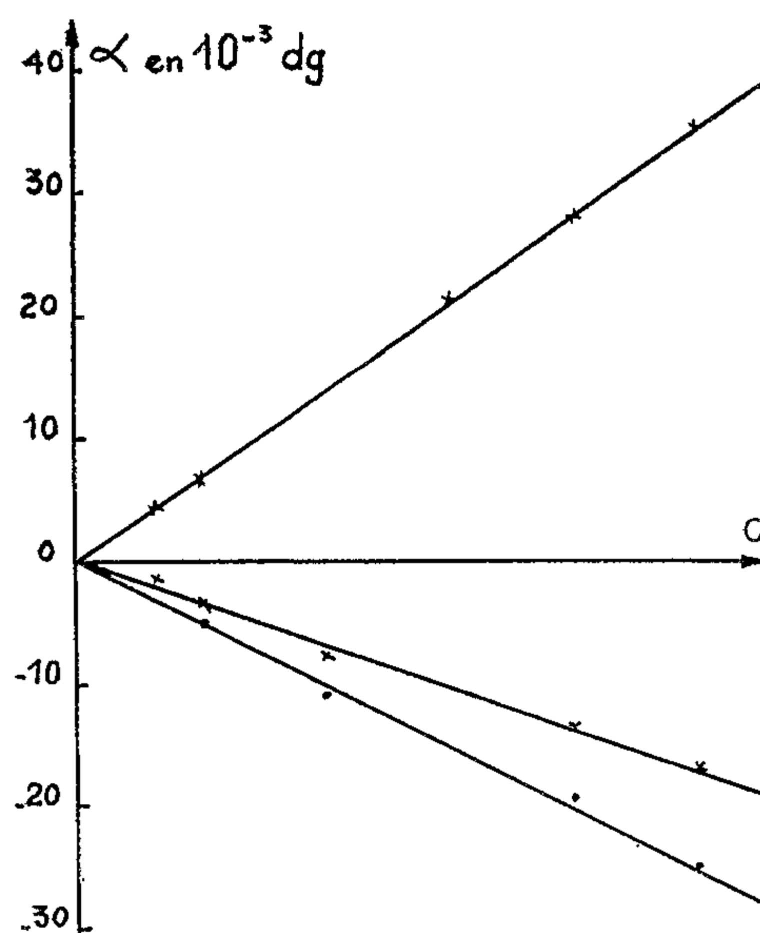


Fig. 1.

Nous avons noté les variations de α en fonction de λ, pour six solutions de concentration différente (*fig.* 2); Pour $\lambda = 4220$ Å, α est nul dans tous les cas à mieux que $0,5.10^{-3}$ dg près.

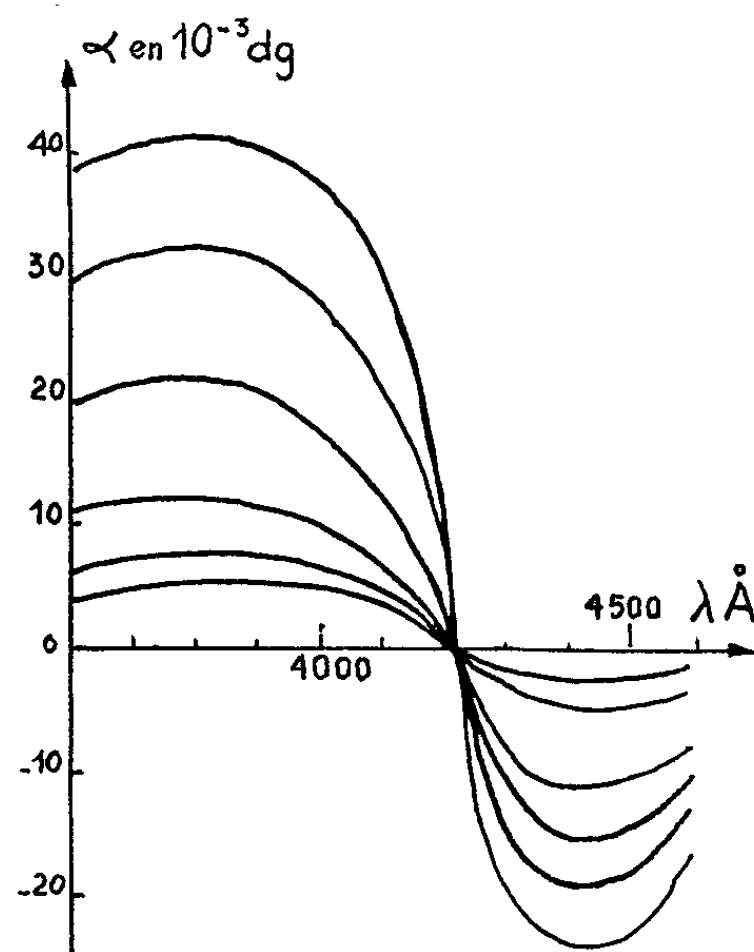


Fig. 2.

Ces deux résultats s'accordent avec la grande stabilité de l'ion $[FeCN_6]^{3-}$ en solution aqueuse. Des mesures sur la même solution, à neuf mois d'intervalle, nous ont donné les mêmes valeurs aux erreurs expérimentales près.

La courbe de dispersion de $[\Lambda]$ en fonction de λ (*fig.* 3), présente un point d'inflexion au voisinage du centre de la bande d'absorption tandis

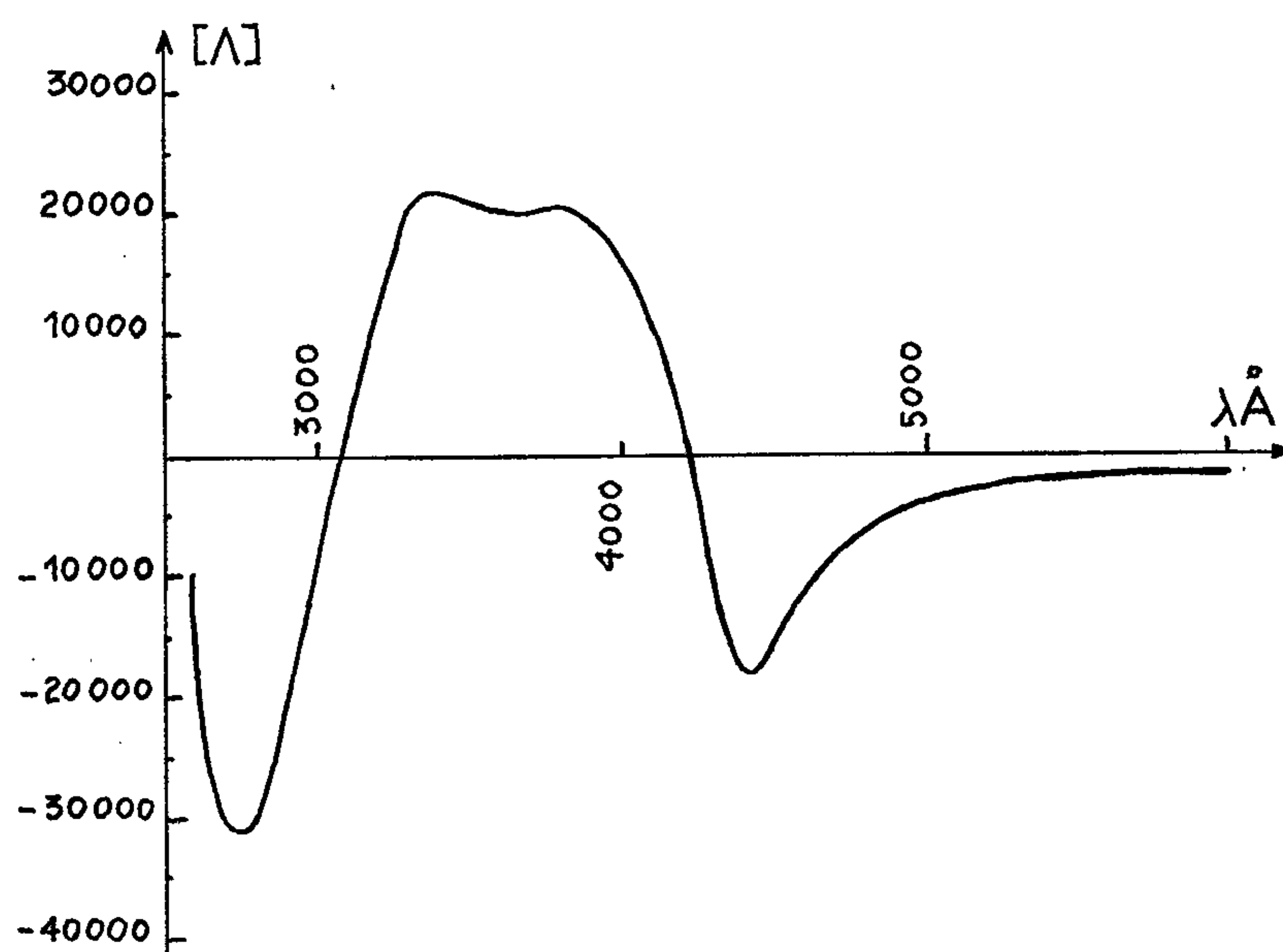


Fig. 3.

que, vers les faibles longueurs d'onde, on note l'influence des transitions plus lointaines dans l'ultraviolet. Ces résultats s'accordent bien avec les mesures antérieures ([3]).

2° *Sels de cobalt*. — *Solutions aqueuses*. — Il semble admis que la couleur rose des six solutions étudiées est celle de l'ion hexacoordiné $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Les concentrations, exprimées en grammes de sel hydraté par millilitre, étaient toutes voisines de 0,1; les mesures ont été effectuées à 29°C.

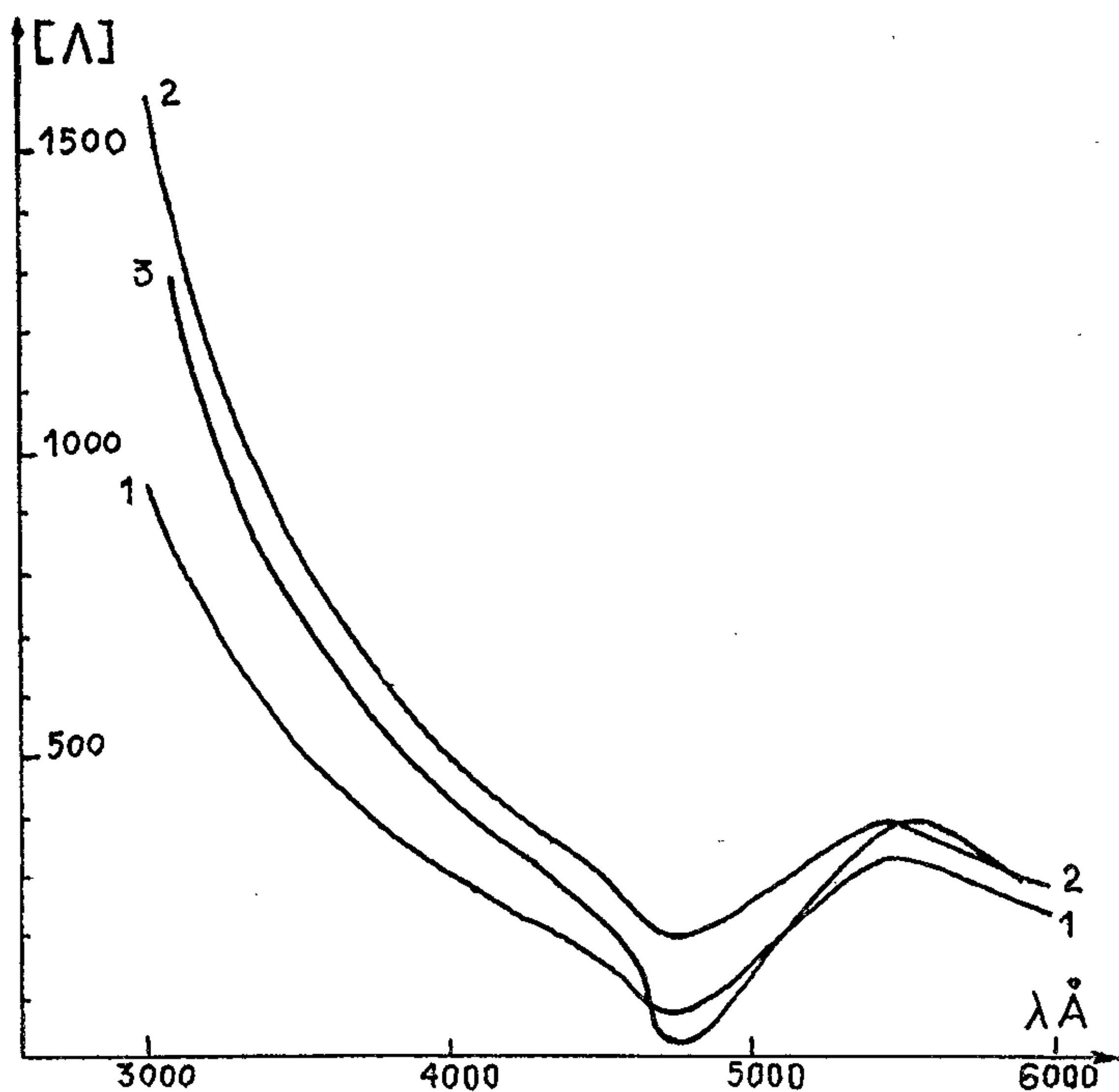


Fig. 4.

Le tableau I résume les résultats obtenus; Δ[Λ] désigne l'amplitude de l'effet Cotton, déterminée sur la courbe expérimentale. A titre indicatif, nous avons également reporté entre parenthèses des mesures antérieures ([3]), effectuées dans des conditions expérimentales différentes (H.l) : 9 350 Oe.cm; *c* voisin de 0,12; densité optique comprise entre 1,5 et 2). On remarquera l'excellent accord qui existe entre les résultats communs.

TABLEAU I.

	Sel.					
	Chlorure.	Bromure.	Sulfocyanure de cobalt et potassium.	Nitrate.	Sulfate.	Acétate.
N° de la courbe	1	2	3	4	5	6
Δ[Λ]	262	200	370	268	258	378
				(252)	(260)	(388)

Les courbes 1 à 6 (*fig.* 4 et 5) montrent la dispersion de [Λ] en fonction de λ.

Solution non aqueuse. — La D. R. M. du bromure étudié en solution alcoolique (ion bleu), présente un effet Cotton du même type que celui des solutions aqueuses, mais nettement décalé vers les grandes longueurs d'onde. Ceci confirme le résultat connu en absorption.

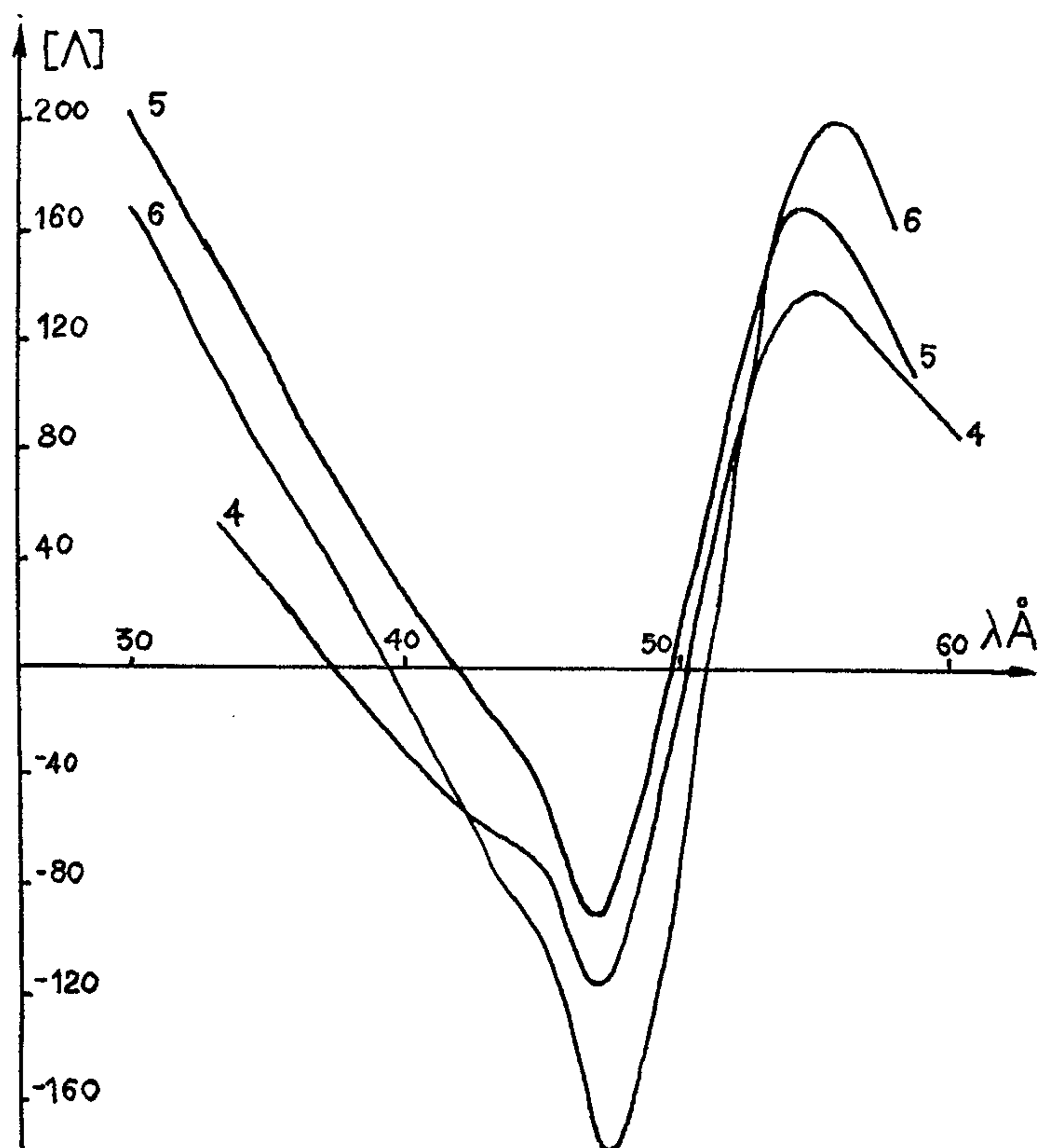


Fig. 5.

Conclusion. — Les résultats obtenus sont suffisamment précis pour que l'on envisage une analyse détaillée de nos courbes de D. R. M. Une méthode sera ultérieurement décrite (4), qui permettra de déterminer les grandeurs caractéristiques des transitions responsables des effets Cotton : centre de la bande λ_0, largeur de bande δ_0 et force rotatoire R_K.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) B. Briat, M. Billardon et J. Badoz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3440.

(2) Steingiser et Hyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2294.

(3) V. E. Shashoua, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2109.

(4) Sous presse.

(*Laboratoire d'Optique de l'École de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur les émissions du radical triatomique* PH_2. Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Bernard Pascat**, transmise par M. Georges Champetier.

Le système de bandes récemment mis en évidence en émission entre 4 600 et 6 700 Å dans la flamme PH_3 (ou PD_3) + H (1) est observé d'une manière beaucoup plus intense dans d'autres conditions expérimentales; son analyse est poursuivie de 6 700 à 8 800 Å; des expériences réalisées à partir de mélanges équimoléculaires (PH_3, PD_3) confirment l'attribution de ce système au radical triatomique PH_2 et à des transitions vibrationnelles mettant plus particulièrement en jeu la vibration de déformation de la molécule.

Une analyse spectroscopique récente de la flamme $PH_3 + H$ (1) nous a permis de mettre en évidence la présence d'un système de bandes non encore signalé en émission et localisé de 4 600 Å à la limite supérieure du domaine spectral exploré, 6 700 Å environ; à l'issue d'une discussion sur quelques caractéristiques de ce système, nous avons été conduits à en attribuer l'origine à l'émetteur triatomique PH_2.

Au cours des nouvelles investigations qui font l'objet de cette Note, nous nous sommes efforcés : *d'une part* de rechercher une méthode d'excitation plus favorable à l'observation du système étudié, sous une dispersion compatible avec l'analyse de sa structure fine; d'étendre *d'autre part* notre domaine d'observation au-delà de 6 700 Å; *enfin* de rechercher de nouveaux éléments de discussion nous permettant de confirmer la nature de l'émetteur.

Recherche d'un nouveau mode d'excitation. — Le système mis en évidence dans le rayonnement de la flamme $PH_3 + H$ a pu être enregistré en émission à l'issue de poses très courtes de quelques secondes seulement, dans les sources suivantes : décharge électrique haute tension ou haute fréquence à travers un courant gazeux de PH_3; excitation de PH_3 au sein d'un courant gazeux d'hydrogène, d'argon ou d'hélium soumis à l'influence d'une décharge haute tension.

La dernière de ces sources — PH_3 introduit dans l'hélium soumis à la décharge électrique (spectres 1) — s'avère la plus intéressante tant par l'intensité des émissions du système étudié que par le minimum d'émissions gênantes — hydrogène atomique et moléculaire notamment — présentés dans le spectre; c'est à partir d'elle que nous entreprenons actuellement l'analyse détaillée du système de PH_2 sous haute dispersion.

Des expériences ont également été réalisées dans des conditions expérimentales variées mais du même type que les précédentes, à partir de vapeur de phosphore et d'hydrogène moléculaire; aucune émission du système étudié n'a pu alors être mise en évidence.

Observations spectroscopiques au-dela de 6 700 Å. — Elles ont été réalisées aussi bien en flammes atomiques (1) que dans les conditions de décharge qui viennent d'être précisées; elles correspondent dans les deux cas aux mêmes caractéristiques générales.

Avec le composé normal PH_3 (spectre 1 *a*), le système se poursuit de 6 700 à 8 800 Å par trois bandes ou groupes de bandes; les longueurs d'onde de la tête principale de chaque groupe sont en Angströms : 7173,1, 7 763,1 et 8 448,1.

Avec le composé lourd PD_3 (spectre 1 *b*), quatre groupes de bandes intenses sont observés dans le même domaine spectral que précédemment; la structure plus complexe du système laisse en outre présager la présence de quatre autres groupes peu intenses; les longueurs d'onde de la tête

SPECTRES 1

PH_3+He SOUMIS A LA DECHARGE HAUTE TENSION



principale de chacun de ces groupes (caractérisées par un astérique pour les quatre plus faibles) sont en Angströms : 6 905,9* — 6 971,2 — 7 366-2 — 7 381,7* — 7 805,3 — 7 920,8* — 8 296,1 et 8 541,7*.

Avec le mélange équimoléculaire (PH_3, PD_3) (spectre 1 *c*), on retrouve l'ensemble des bandes mises en évidence avec PH_3 d'une part, PD_3 d'autre part.

On note cependant que les quatre têtes de bandes principales qui viennent d'être signalées comme de très faibles émissions, avec PD_3 (astérisque) subissent ici une augmentation importante d'intensité; cette particularité est également valable — aux longueurs d'onde inférieures à 6 700 Å — pour les têtes de bandes observées avec PD_3, en flamme atomique comme en décharge, signalées dans le tableau I (système $PD_3 + H$) de notre précédente étude (1), mais qui ne se classaient pas alors dans le schéma vibrationnel 2 proposé.

Discussions sur ces observations. — Notre point de vue antérieur relatif à l'émetteur triatomique PH_2 se trouve confirmé par le fait qu'avec le mélange équimoléculaire (PH_3, PD_3) trois systèmes de bandes semblent

TABLEAU I.

(Les valeurs entre parenthèses sont l'objet de quelques réserves.)

PH_2.		PD_2.		PHD.		État électronique supérieur.			État électronique inférieur.		
λ (Å).	ν (cm⁻¹).	λ (Å).	ν (cm⁻¹).	λ (Å).	ν (cm⁻¹).	v'_1.	v'_2.	v'_3.	v''_1.	v''_2.	v''_3.
5467,35	18285,3	5468,30	18282,1	5467,80	18283,8	0	0	0	0	0	0
5818,50	17181,8	5719,70	17478,6	5772,95	17317,4	0	0	0	0	1	0
6212,56	16092	5991,60	16685,4	6110,18	16361,6	0	0	0	0	2	0
6660	15010,9	6287,60	15899,9	6485,14	15415,6	0	0	0	0	3	0
7173,10	13937,1	6612,30	15119,2	6905,94	14476,3	0	0	0	0	4	0
7763,10	12877,9	6971,20	14340,8	7381,74	13543,2	0	0	0	0	5	0
8448,10	11833,7	7366,16	13571,8	7920,82	12621,5	0	0	0	0	6	0
–	–	7805,29	12808,3	8541,67	11704,1	0	0	0	0	7	0
–	–	8296,12	12050,5	–	–	0	0	0	0	8	0
5197,30	19235,40	5269,95	18970,2	5231,42	19110	0	1	0	0	0	0
5513,30	18132,90	5502,70	18167,9	5508,90	18147,4	0	1	0	0	1	0
5866,40	17041,50	5753,50	17375,9	5816,10	17188,9	0	1	0	0	2	0
6262,75	15963	6026	16590,2	(6153,08	16247,5)	0	1	0	0	3	0
–	–	6325,41	15804,9	(6531,97	15305,1)	0	1	0	0	4	0
7240,82	13825,9	6649,20	15035,2	(6951,06	14382,3)	0	1	0	0	5	0
(7820,74	12783)	(7011,23	14258,9)	(7432,06	13451,5)	0	1	0	0	6	0
(8511,13	11746,1)	–	–	7973,55	12538,1	0	1	0	0	7	0
–	–	(7851,43	12733)	8595,72	11630,2	0	1	0	0	8	0
–	–	(8332,96	11997,2)	–	–	0	1	0	0	9	0
4954,4	20178,4	5088,61	19646,3	5015,44	19932,9	0	2	0	0	0	0
5240,2	19077,9	5302,85	18852,5	5272,42	18961,4	0	2	0	0	1	0
5559,34	17982,7	5534,35	18064	5551,59	18007,9	0	2	0	0	2	0
–	–	5786,10	17278	–	–	0	2	0	0	3	0
6315,22	15830,5	(6063,15	16488,5)	6198,17	16129,3	0	2	0	0	4	0
(6764,48	14779)	–	–	6579,46	15194,6	0	2	0	0	5	0
(7280,45	13731,6)	–	–	(7001,90	14277,9)	0	2	0	0	6	0
(7874,40	12695,9)	(7049,63	14181,2)	(7487,25	13352,4)	0	2	0	0	7	0
–	–	(7447,17	13424,2)	–	–	0	2	0	0	8	0
–	–	(7890,59	12669,8)	–	–	0	2	0	0	9	0
4735,45	21111,4	4918,92	20324	4817,8	20750,6	0	3	0	0	0	0
(4998,91	19998,8)	5118,04	19533,3	5051,86	19789,2	0	3	0	0	1	0
(5286,73	18910)	5333,8	18743,1	–	–	0	3	0	0	2	0
(5609,91	17820,6)	–	–	–	–	0	3	0	0	3	0
–	–	6102,69	16381,7	–	–	0	3	0	0	5	0
–	–	(6400,02	15620,6)	–	–	0	3	0	0	6	0
–	–	–	–	(7049,63	14181,2)	0	3	0	0	7	0
–	–	4761,3	20996,8	–	–	0	4	0	0	0	0
(4537,66	22031,7)	4947	20208,6	–	–	0	4	0	0	1	0
–	–	5150,12	19411,6	–	–	0	4	0	0	2	0
–	–	4614,65	21664	–	–	0	5	0	0	0	0

pouvoir être mis en évidence : deux d'entre eux seraient attribuables à PH_2 et à PD_2 et comprendraient respectivement les têtes très intenses des spectres réalisés avec PH_3 et PD_3; le troisième correspondrait au radical PHD et serait constitué par les têtes de bandes qui subissent une augmentation importante d'intensité lorsqu'on passe des spectres réalisés avec PD_3 à ceux réalisés avec le mélange (PH_3, PD_3). Les caractéristiques des têtes de bandes attribuées à ces différents systèmes sont regroupées dans le tableau I; on peut, pour justifier ce tableau, en mettre en évidence quelques particularités importantes.

1° Les valeurs moyennes des fréquences fondamentales de vibration ν_2, qu'on peut en déduire sont regroupées dans le tableau II; conformément à ce qu'on pouvait attendre, elles décroissent au fur et à mesure de la deutération du radical dans l'ordre $PH_2 \rightarrow PHD \rightarrow PD_2$.

TABLEAU II.

	PH_2.	PHD.	PD_2.
ν''_2	1102	961,5	795
ν'_2	951	830	689,5

2° Les classifications vibrationnelles adoptées ne font intervenir que *la vibration de déformation* ν_2 des molécules PH_2, PHD et PD_2; cette caractérisation est en accord avec les faits suivants :

a. les longueurs des progressions mises en jeu, certaines observations en absorption (²) d'autre part, nous permettent de penser que la transition s'accompagne d'une variation importante de l'angle $\widehat{HPH}$; le principe de Franck Condon justifie dans ces conditions la forte intensité relative des transitions vibrationnelles de déformation;

b. la valeur de la fréquence fondamentale de vibration mise en évidence pour PH_2 (1102 cm^{-1}) n'est absolument pas compatible avec celle de la liaison PH isolée (2 380 cm^{-1}) (³) ou de la liaison PH de la molécule HPO (2 308 cm^{-1}) (⁴);

c. lors de nos essais de classification, des efforts ont été tentés pour faire intervenir un mode de vibration autre que celui de déformation; ils ne se sont pas avérés satisfaisants.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(¹) H. GUENEBAUT et B. PASCAT, *J. Chim. Phys.*, 61, n° 4, 1964, p. 592-595.
(²) D. A. RAMSAY, *Nature*, 178, 1956, p. 374-378; M. C. CARTY Jr et G. W. ROBINSON, *J. Chim. Phys.*, 1959, p. 723.
(³) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, 1950.
(⁴) LAM THANH MY et M. PEYRON, *J. Chim. Phys.*, 60, n° 11, 1963, p. 1289-1293.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences,*
26, *rue Simon, Reims, Marne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par diffraction de neutrons de la structure magnétique du grenat d'aluminium et de dysprosium.* Note (*) de MM. **André Herpin** et **Pierre Mériel**, présentée par M. Francis Perrin.

Cette étude sur le grenat d'aluminium et de dysprosium a permis : 1° d'en préciser la structure nucléaire; 2° de montrer que la structure magnétique ainsi que l'effet d'un champ sur cette structure sont conformes aux prévisions théoriques; 3° de déterminer la température de Néel $T_N = 2{,}54 \pm 0{,}02$°K et la variation du moment des atomes de dysprosium avec la température. La structure magnétique de la perovskite $AlDyO_3$ est probablement du type F. Sa température de Néel, $T_N = 3{,}42 \pm 0{,}05$°K.

Le grenat d'aluminium et de dysprosium, $5\,Al_2O_3.3\,Dy_2O_3$, devient antiferromagnétique à basse température, les interactions entre les moments des atomes de dysprosium étant d'origine dipolaire. La température de Néel est voisine de 2,5°K [(1), (2), (3)]. La structure magnétique a pu être prévue théoriquement [(3), (4), (5)] : les 24 atomes de dysprosium en site *c* dans la maille se divisent en six sous-réseaux de quatre atomes. L'aimantation de chaque sous-réseau est parallèle à l'une des six directions des axes quaternaires, qui est pour le site considéré une direction de facile aimantation, le tenseur *g* étant très fortement anisotrope. Le tableau I donne les coordonnées des atomes de chaque sous-réseau avec la direction d'aimantation correspondante.

Tableau I.

Sous-réseau.	Coordonnées.		Direction d'aimantation.
1.....	$\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4};\ \frac{7}{8}, 0, \frac{3}{4}$	$+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	100
2.....	$\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0;\ \frac{3}{4}, \frac{7}{8}, 0$		010
3.....	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8};\ 0, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}$		001
4.....	$\frac{5}{8}, 0, \frac{1}{4};\ \frac{3}{8}, 0, \frac{3}{4}$		$\bar{1}00$
5.....	$\frac{1}{4}, \frac{5}{8}, 0;\ \frac{3}{4}, \frac{3}{8}, 0$		$0\bar{1}0$
6.....	$0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8};\ 0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}$		$00\bar{1}$

Les spectres de diffraction de neutrons obtenus à 4,2 et 2,23°K sont représentés sur la figure 1. Leur comparaison montre qu'à 2,23°K apparaissent les raies (110), (310), (330), (114) interdites dans le groupe de recouvrement de la maille nucléaire. En outre, l'intensité des raies (112), (321) est augmentée d'une contribution magnétique. Toutefois, à côté des raies du grenat apparaissent des raies de la perovskite $AlDyO_3$ qui existe à l'état d'impureté. L'examen des spectres montre que la maille magnétique de la perovskite a pour paramètres $(2\,a, 2\,a, 2\,a)$, a étant le para-

mètre de la maille nucléaire (6), et que la structure est probablement antiferromagnétique de type F (7).

Les intensités des raies de diffraction du grenat à 4,2°K permettent de déterminer les paramètres de l'oxygène en site 96 h : $x = 0{,}151$; $y = -0{,}032$; $z = 0{,}056$. On utilise alors le spectre nucléaire pour évaluer les intensités magnétiques et les comparer à celles qu'on peut calculer d'après le modèle précédemment décrit. Le tableau II, où les intensités

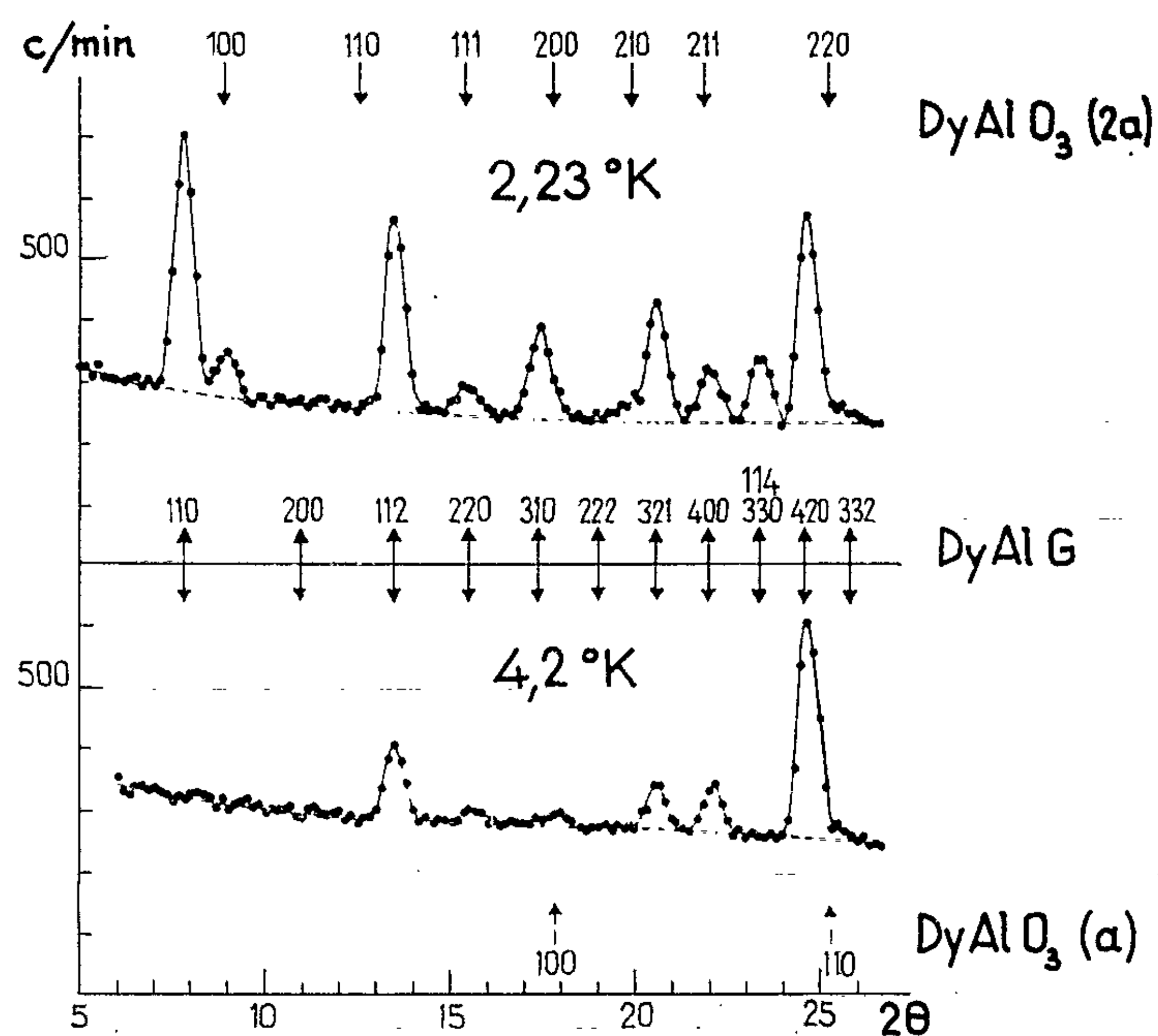


Fig. 1. — Spectres de diffraction de neutrons du grenat d'aluminium et de dysprosium.

sont données en milliers de barns par maille, montre qu'il y a un bon accord entre les intensités magnétiques mesurées et calculées en prenant $\mu_{Dy} = 7{,}0\ \mu_B$ à 2,23°K (R = 5 %).

TABLEAU II.

hkl.	I_N^{obs}.	I_N^{cal}.	I_M^{obs}.	I_M^{cal}.	$I_M(H)/I_M(O)$ obs.	$I_M(H)/I_M(O)$ cal.
110	0	0	142,9	147,3	0	0
200	0	0	0	0	–	–
112	40,6	41,5	64,8	62,5	0,53	0,50
220	8,7	10,0	0	0	–	–
310	0	0	48,5	42,6	0	0
222	0	0	0	0	–	–
321	30,1	27,7	31,0	31,0	1,70	1,67
400	24,8	23,0	0	0	–	–
330-114	0	0	36,6	40,4	0	0
420	113,8	115,8	0	0	–	–

La figure 2 montre la variation de l'intensité des raies magnétiques 110 du grenat et 100 de la perovskite avec la température. On en déduit des températures de Néel de $2,54 \pm 0,02^\circ$K pour le grenat et $3,42 \pm 0,05^\circ$K pour la perovskite en bon accord avec les déterminations précé-

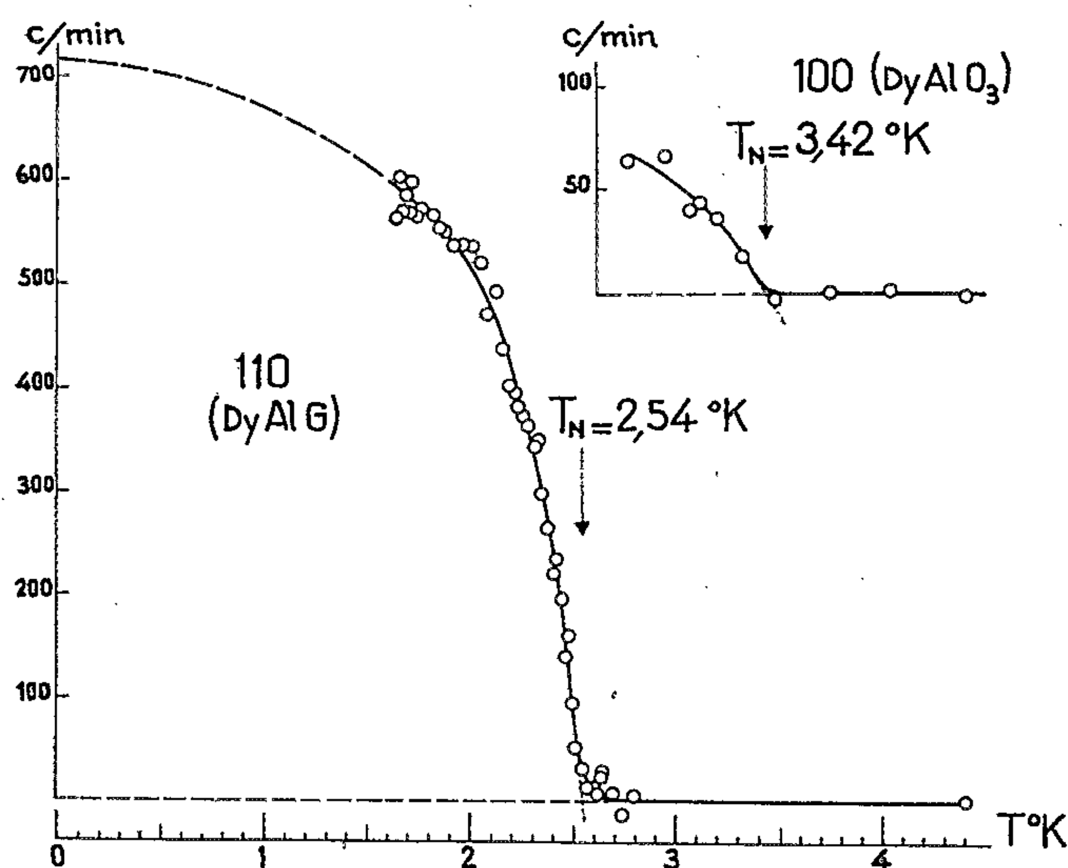


Fig. 2. — Variation de l'intensité des raies 110 du grenat et 100 de la perovskite d'aluminium et de dysprosium avec la température.

dentes [(1), (2), (3)]. Par extrapolation on obtient pour moment des atomes de dysprosium dans le grenat au zéro absolu $\mu(0) \sim 9,5\ \mu_B$. La variation de $\mu(T)/\mu(0)$ qu'on peut déduire de la courbe $I_{110}(T)$ est comparée sur la figure 3 avec la variation théorique dans le cas d'un modèle d'Ising ($j = 1/2$).

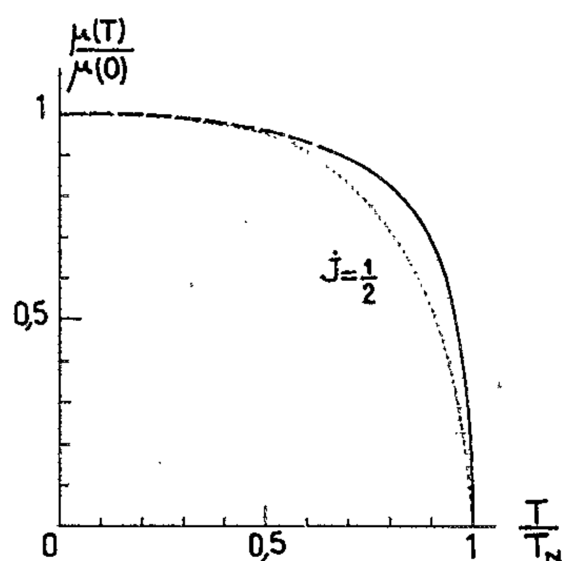


Fig. 3. — Variation avec la température de l'aimantation du dysprosium dans le grenat comparée à celle du modèle d'Ising ($j = 1/2$).

Un antiferromagnétique dipolaire est sensible à l'action d'un champ magnétique : lorsque le champ dépasse un champ seuil H_S, la structure devient brusquement ferromagnétique, les moments de chaque sous-réseau occupant alors la direction de facile aimantation la plus proche du

champ H_s dépend, mais peu, de l'angle entre le champ et les axes du cristal. Dans le cas du grenat de dysprosium et d'aluminium, on peut montrer que le retournement des moments des sous-réseaux peut se faire, soit en une seule fois, soit en deux temps, un sous-réseau se retournant pour un champ H'_s, les deux autres pour un champ H''_s supérieur à H'_s. La figure 4 montre comment varie l'intensité de la raie 110 à 2,05°K quand on applique un champ parallèle au vecteur de diffusion. La chute d'intensité n'est pas aussi brutale que le prévoit la théorie à cause du champ démagnétisant. Le champ critique a alors la valeur $H_c = 3\,200$ gauss.

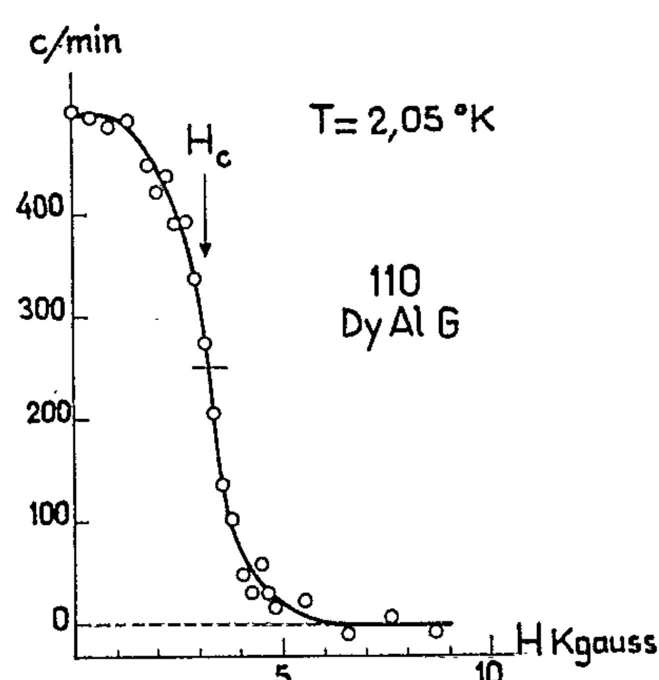


Fig. 4. — Intensité de la raie 110 du grenat en fonction d'un champ appliqué parallèlement au vecteur de diffusion.

Dans les champs élevés ($H \sim 10$ kgauss), l'intensité I(H) des raies doit correspondre à la disposition des moments suivant les trois directions d'un trièdre trirectangle. La comparaison des deux dernières colonnes du tableau II montre que les résultats sont conformes à ces prévisions.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) M. Ball, G. Garton, M. J. M. Leask, D. Ryan et W. P. Wolf, *J. Appl. Phys.*, 32, suppl. 3, 1961, p. 267.

(2) M. Ball, M. T. Hutchings, M. J. M. Leask et W. P. Wolf, *Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, 1963, p. 248.

(3) M. Ball, M. J. M. Leask, W. P. Wolf et A. F. G. Wyatt, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 4 (2), 1963, p. 1104.

(4) W. P. Wolf, M. Ball, M. T. Hutchings, M. J. M. Leask et A. F. G. Wyatt *J. Phys. Soc. Japan*, 17, suppl. B I, 1962, p. 443.

(5) H. W. Capel (à paraître).

(6) a désigne le paramètre de la pseudo-maille perovskite ($a \sim 3{,}71$ Å). En fait, la maille nucléaire est orthorhombique (8).

(7) E. O. Wollan et W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 544.

(8) J. A. W. Dalziel et A. J. E. Welch, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 956.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Relation entre largeur de bande interdite et paramètres énergétiques dans les composés semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Francis Bailly** et **Pietrino Manca**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'étude des relations pouvant exister entre la largeur de bande interdite E_g des semi-conducteurs à structure du type diamant et blende de zinc et certains paramètres thermodynamiques, a fait récemment l'objet de différents travaux [(1), (2), (3)].

Nous proposons d'introduire à la place des paramètres envisagés précédemment (énergie de simple liaison, enthalpie d'atomisation, énergie de cohésion), l'énergie libre d'atomisation ΔG^s. En effet, le processus de sublimation d'un composé en ses éléments dépend directement de la force des liaisons dans le solide, et d'autre part l'énergie libre contient à la fois l'aspect « énergie interne » sous la forme de l'enthalpie et l'aspect « ordre » sous la forme de l'entropie.

La figure montre qu'il existe une relation linéaire entre E_g et ΔG^s pour différentes séries de matériaux (éléments 4, composés 3-5, 2-6 à structure de la blende, 1-7 à structure de sel gemme) :

$$E_g = \overline{A}(\Delta G^s - \overline{B}), \tag{1}$$

$\overline{A}$ et $\overline{B}$ sont des constantes caractéristiques de la série envisagée.

Des considérations relatives à la nature et au mécanisme de formation de la liaison interatomique dans ces matériaux nous ont conduits à expliciter les paramètres $\overline{A}$ et $\overline{B}$ de la façon suivante :

$$A = \left(\frac{1}{n^* + q}\right)_{\text{moy}}, \tag{2}$$

$$\overline{B} = \left(\frac{1}{n^* + q}\right)_{\text{moy}} \left[(1 - \overline{e}^*) \frac{\sum \overline{E_v - E_s}}{2} + \overline{e}^*(\overline{I + E_A}) \right]. \tag{3}$$

Dans ces relations, les notations désignent :

n^*, nombre total d'électrons de covalence divisé par 8;

e^*, charge ionique effective au sens de Szigeti (4);

q, rapport entre e^* et le nombre de coordination c;

$E_v - E_s$, différence d'énergie entre l'état de valence défini par Coulson (5) et l'état fondamental;

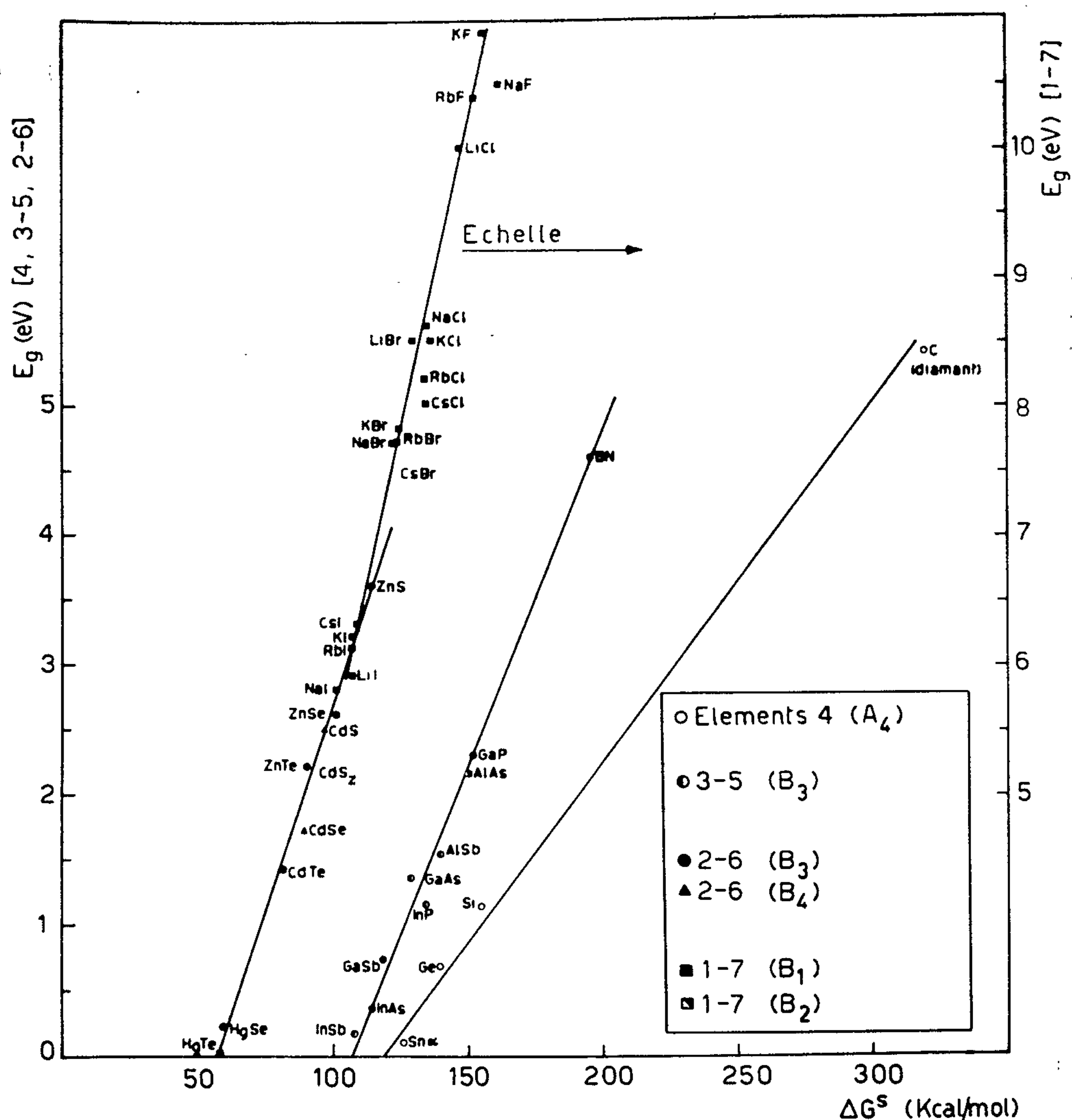
I, potentiel d'ionisation de l'atome donneur d'électrons;

E_A, affinité électronique de l'atome accepteur d'électrons.

Les notations surlignées indiquent une moyenne pour tous les corps de la série considérée. La validité de ces expressions résulte du tableau I, où sont comparées les valeurs calculées de $\overline{A}$ et de $\overline{B}$ et celles qu'on peut déduire de la figure.

TABLEAU I.

Série.	$\overline{A}_{exp.}$	$\overline{A}_{calc.}$	$\overline{B}_{exp.}$	$\overline{B}_{calc.}$
Éléments A	0,76	0,73	5,2	5,1
Composés 3-5	1,18	1,18	4,55	4,4
» 2-6	1,43	1,45	2,4	2,5
» 1-7	2,3	2,5	2	2,1



La relation (1) permet par ailleurs de prévoir le comportement métallique ($E_g < 0$) ou semi-conducteur ($E_g > 0$) de corps pour lesquels on ne dispose pas d'informations directes. Ainsi Pb, InBi et vraisemblablement GaBi sont des métaux. AlBi, par contre, serait un semi-conducteur à faible valeur de E_g ($\simeq 0{,}2$ eV).

Le résultat obtenu ici montre que des considérations relatives aux liaisons interatomiques existant dans les corps semi-conducteurs permettent

de représenter convenablement la grandeur E_g, qui intervient dans la théorie des bandes. Cette étude [6] et ses résultats seront développés dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) P. Manca, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 268.
(2) K. A. Charifov, *Dokl. Akad. Nauk Azerb. S. S. R.*, 19, 1963, p. 11.
(3) G. Leman et J. Friedel, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 33, 1962, p. 281.
(4) B. Szigeti, *Trans. Far. Soc.*, 45, 1949, p. 155.
(5) C. A. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, London, 1961.
(6) Pour cette étude l'un de nous (P. M.) a bénéficié d'une subvention attribuée par la « Regione Autonoma della Sardegna ».

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide,*
C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise
et *Istituto di Fisica dell'Università di Cagliari, Italie.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photolyse des radicaux libres produits par irradiation* γ *de quelques alcools en* C_3 *et* C_4 à 77°K. Note (*) de M. **Claude Chachaty**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie par résonance paramagnétique électronique la photolyse à 2 537 Å des radicaux libres formés par irradiation γ à 77°K de quelques alcools en C_3 et C_4.
Les radicaux alkyls qui résultent de cette photolyse réagissent sur les molécules de substrat en arrachant des atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone ou faisant partie du groupe oxhydrile.

Sous l'effet des rayonnements ionisants, les alcools saturés, à l'état vitreux, acquièrent à 77°K une absorption dans le visible et le proche ultraviolet (2 000 à 4 000 Å) alors qu'ils n'absorbent pas normalement au-dessus de 2 000 Å.

Le rapprochement entre les résultats des expériences d'absorption optique et de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) effectuées après irradiation γ permet d'attribuer aux électrons piégés l'absorption dans le visible et aux radicaux libres l'absorption dans la proche ultraviolet ([1]).

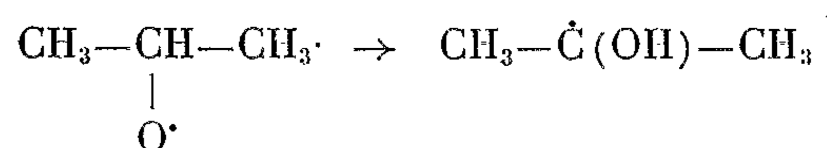
Alger, Anderson et Webb ([2]) ont montré que les radicaux issus de la radiolyse à 77°K du méthanol et de l'éthanol peuvent être photolysés par le rayonnement ultraviolet de 2 537 Å. L'identification des nouveaux radicaux formés a été effectuée par R. P. E. [([1]), ([2]), ([3])] et par analyse chromatographique des composés stables provenant de la photolyse ([4]). L'application de cette dernière méthode aux alcools en C_3 et C_4 donne des résultats trop complexes pour permettre une telle identification ([5]).

Nous avons essayé d'identifier ces radicaux par R. P. E. Les résultats exposés ici concernent les deux propanols saturés, l'alcool allylique, le *n*-butanol, l'isobutanol et le butanol secondaire. Ces alcools donnent des verres à 77°K ce qui permet de les irradier d'une manière homogène par la lumière ultraviolette. Toutes les irradiations ultraviolettes ont été effectuées à cette température après exposition à la lumière visible pour dépiéger les électrons ([1]) et ne conserver que les radicaux provenant de l'irradiation γ.

Des essais témoins ont montré que la photolyse à 2 537 Å de ces alcools non irradiés au préalable par les rayons γ conduit à des concentrations négligeables en radicaux libres.

Résultats. — *n-propanol.* — La photolyse du radical $CH_3-CH_2-\dot{C}HOH$ produit par irradiation γ conduit au spectre caractéristique de $C_2H_5^{\cdot}$ (*fig. a*). Ce radical disparaît rapidement à 77°K et le spectre consiste alors en une raie unique centrée à $g = 2$ et superposée à un multiplet peu intense que nous n'avons pu identifier. La raie unique correspond probablement à $CH_3-CH_2-CH_2-\dot{O}$ qui redonne C_2H_5 par photolyse.

Isopropanol. — L'irradiation γ de cet alcool conduit aux radicaux $CH_3-\dot{C}(OH)-CH_3$ et $CH_3-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle O^\cdot}{CH}-CH_3$. Dans une précédente publication [1] nous avions mentionné la transformation



$$CH_3-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle O^\cdot}{CH}-CH_3^\cdot \rightarrow CH_3-\dot{C}(OH)-CH_3$$

sous l'effet de l'irradiation ultraviolette. En effectuant la même expérience avec une intensité d'irradiation ultraviolette plus importante, on observe la formation intermédiaire du radical $CH_3^\cdot$ dont le spectre (quatre raies

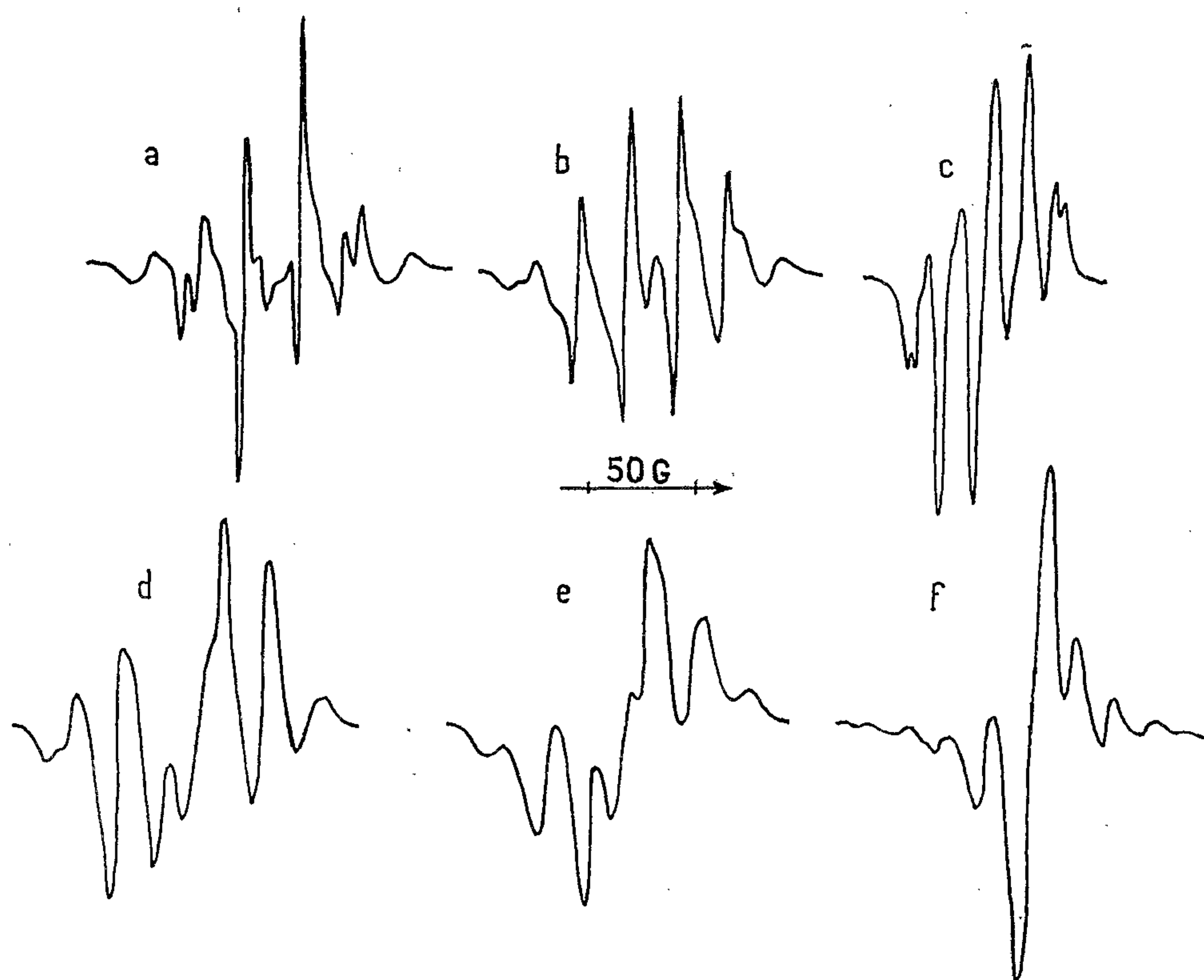


Fig. 1 *a* à Fig. 1 *f*.

Spectres obtenus par photolyse des radicaux libres provenant de la radiolyse des alcools à 77°K.

(*a*) *n*-propanol; (*b*) iso-propanol; (*c*) alcool allylique; (*d*) *n*-butanol; (*e*) butanol secondaire; (*f*) isobutanol.

écartées de 24 gauss) se superpose à celui de $CH_3-\dot{C}(OH)-CH_3$ (*fig. b*), et qui disparaît rapidement à mesure que l'intensité du spectre de ce dernier radical augmente.

Alcool allylique. — Le spectre de l'alcool allytique observé après irradiation γ à 77°K est attribuable à la présence de $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ et de $CH_2{=}CH{-}\dot{C}HOH$ (6); ce dernier persiste seul jusqu'à 130°K. Le rayonnement ultraviolet n'affecte que $CH_2{=}CH{-}\dot{C}HOH$ qui disparaît en donnant $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ (*fig. c*) selon un mécanisme que nous n'avons pu élucider.

n-butanol. — Le *n*-butanol irradié par les rayons γ (6) donne un spectre attribuable aux radicaux $CH_3{-}\dot{C}H{-}(CH_2)_2OH$ et $CH_3{-}(CH_2)_2\dot{C}HOH$. Par photolyse on obtient un spectre composé d'une raie unique centrée à $g = 2$ et de six raies écartées de 25 gauss. Leurs intensités relatives sont proches de 1.3.4.4.3.1 (*fig. d*) et le spectre correspondant peut être attribué à $n{-}C_3H_7$ (7). Celui-ci disparaît en quelques heures à 77°K avec augmentation de l'intensité de la raie unique. Le radical attribuable à cette raie est probablement $CH_3{-}(CH_2)_3O^{\cdot}$ qui peut être photolysé en donnant $n{-}C_3H_7$.

Butanol secondaire. — Le spectre obtenu par irradiation γ n'a pas été identifié avec certitude; il semble qu'il corresponde à

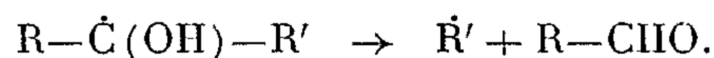


$$^{\cdot}CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_3 \quad (6).$$

Après irradiation ultraviolette, on observe un spectre à six raies bien résolues d'intensités relatives voisines de 1.5.10.10.5.1, attribuable à $CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}(OH){-}CH_3$ (*fig. e*). Ce radical est photolysé à son tour en donnant $C_2H_5^{\cdot}$ (*fig. a*).

Isobutanol. — Le principal radical formé à 77°K par irradiation γ de cet alcool paraît être $^{\cdot}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2OH$ se transformant en $(CH_3)_2{=}\dot{C}H{-}CHOH$ par réchauffement (6). La photolyse de ces deux radicaux conduit au même spectre qui consiste en une raie unique superposée à la raie centrale d'un spectre à neuf raies écartées de 21 gauss, attribuable à $(CH_3)_2{=}\dot{C}{-}CH_2OH$. Comme précédemment on peut interpréter cette raie unique par un radical du type $RO^{\cdot}$ (alkoxy), seule espèce paraissant dans le cas présent, pouvoir donner un spectre dépourvu de structure hyperfine (*fig. f*).

Pour quatre alcools étudiés ici (*n*- et iso-propanol, *n*- et sec-butanol) la photolyse s'interprète simplement par la réaction



$$R{-}\dot{C}(OH){-}R' \rightarrow \dot{R}' + R{-}CHO.$$

Le radical alkyl formé disparaît dès 77°K en arrachant un atome d'hydrogène fixé sur un carbone ou sur l'oxygène d'une molécule d'alcool. Cette interprétation ne paraît pas valable pour l'alcool allylique et l'isobutanol : l'augmentation de la concentration en radicaux observée après photolyse suggère un mécanisme plus complexe.

La justification des interprétations de spectres, ainsi que le mécanisme des différentes réactions radicalaires observées feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) C. Chachaty et E. Hayon, *Nature*, 200, 1963, p. 59; *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(2) R. S. Alger, T. H. Anderson et L. A. Webb, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 695.
(3) V. V. Voevodsky, *IVth Symposium on free radicals stabilization*, Washington, 1959.
(4) R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2144.
(5) R. H. Johnsen et D. A. Becker, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 831.
(6) C. Chachaty, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2219.
(7) P. B. Ayscough et C. Thomson, *Trans. Far. Soc.*, 58, 1962, p. 1477.

(*Service de Chimie Physique, Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
B. P. nᵉ 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre liquide-solide des mélanges n-propylamine-eau; mise en évidence d'un nouvel hydrate.* Note (*) de MM. **Bernard Pouyet** et **Pierre Meallier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le tracé du diagramme liquide-solide obtenu pour le système *n*-propylamine-eau met en évidence les deux principaux points suivants :
— l'abaissement du point de fusion de l'amine pure est relativement faible pour des concentrations en eau assez grandes ($\Delta t = 1°,8$ pour $c = 8$ % en poids);
— en plus des hydrates déjà connus, il existe un hydrate à $4H_2O$, ce qui porte à quatre le nombre de ces composés (8, 4, 1, 1/2 H_2O).

L'étude du diagramme de solidification des solutions aqueuses de *n*-propylamine a été faite pour la première fois par S. F. Pickering en 1893 [1]. Toutefois cet auteur fournit uniquement les points de solidification commençante; de plus il laisse de larges domaines de concentrations inexplorés. Les hydrates obtenus par cette méthode sont au nombre de deux ($8H_2O$ et 1/2 H_2O).

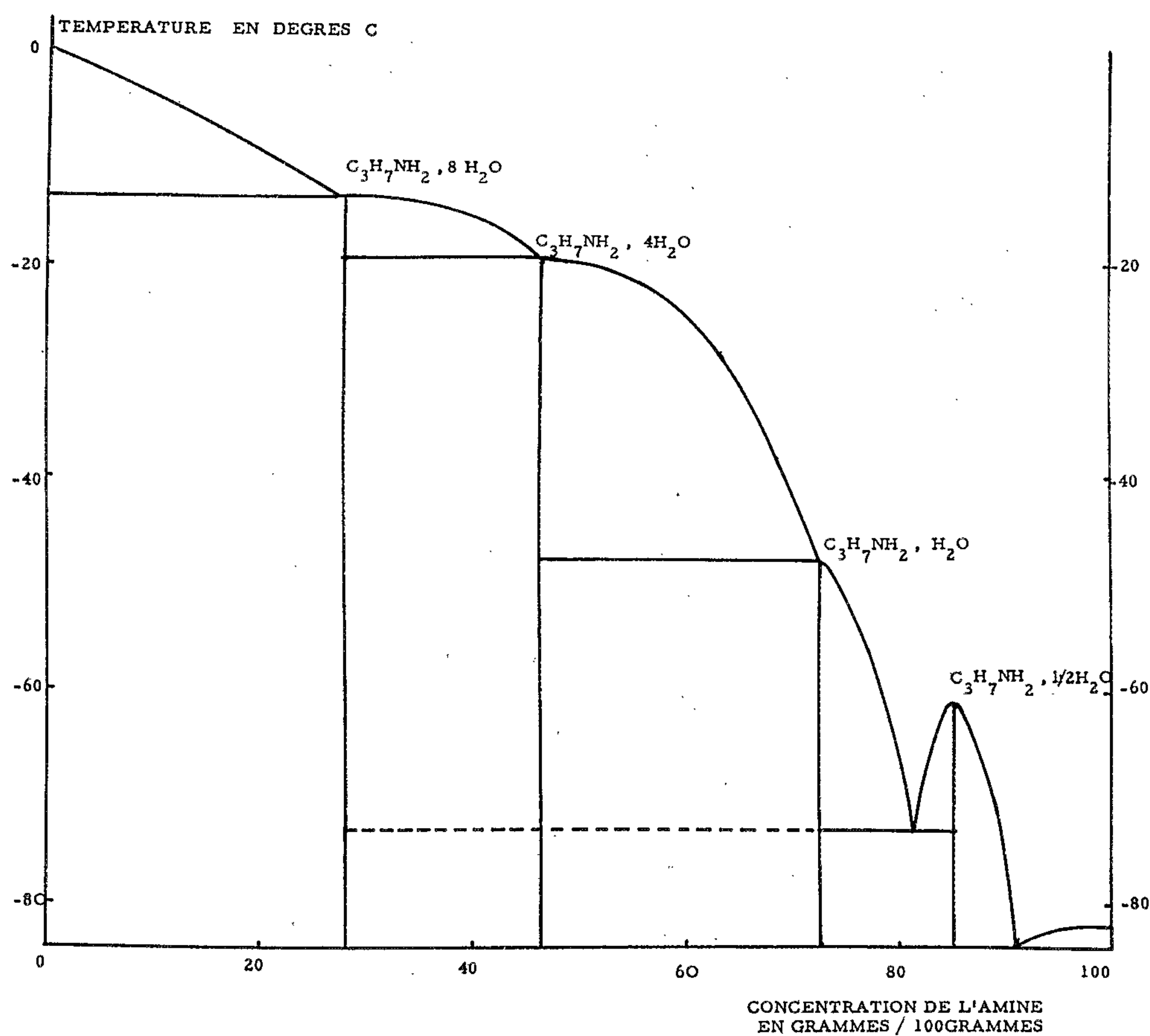
En 1894, L. Henry [2] étudie les hydrates de *n*-propylamine à température ordinaire, il met en évidence un autre hydrate à $1H_2O$.

Depuis cette date, aucune publication n'est venue compléter le travail de Pickering.

Concentration de l'amine (grammes pour 100 g).	Points de solidification		
	commençante.	eutectique.	
9,1	— 3,70	—14,00	-
16,7	— 8,70	—14,00	-
21,4	—10,40	—13,80	-
25,3	—12,60	—13,80	-
28,3	—13,60	—13,80	-
32,3	—13,80	—18,70	-
37,4	—14,40	—18,80	—71,0
42,4	—16,60	—19,00	—75,0
45,3	—18,15	—18,40	—73,0
53,0	—20,60	—48,00	—74,0
58,1	—22,30	—48,00	—75,0
59,4	—24,00	—48,00	—74,0
62,9	—29,50	—46,50	—74,0
63,9	—28,40	—47,00	—73,0
67,4	—46,90	—48,00	—73,0
72,0	—48,00	—48,00	—75,0
73,4	—48,00	—48,00	—74,3
77,2	—60,90	-	—74,5
81,7	—70,50	-	—73,5
84,4	—63,70	-	—74,0
87,2	—62,00	-	—74,5
89,6	—66,00	-	—84,0
95,0	—83,00	-	—84,5

Nous avons donc repris cette étude : le diagramme obtenu est celui représenté par la figure ci-dessous. Les valeurs fournies ont été mesurées en mettant en œuvre concurremment trois types de techniques :

— analyse thermique;
— méthode de disparition des cristaux;
— méthode de solubilité.



La précision dans la lecture des températures est de 5.10^{-2} °C. Les concentrations sont connues avec une erreur inférieure à 1 %.

Au point de vue cryoscopique, nous voyons que la présence de quantités d'eau assez importantes (environ 8 %) dans la *n*-propylamine, abaisse son point de fusion de 1°,8 seulement. La mesure de la température de fusion de l'amine ne peut donc pas être considérée comme un critère de pureté quant à la présence d'eau. Ce résultat confirme une étude cryoscopique et conductimétrique déjà faite par l'un de nous ([3]).

D'autre part, on retrouve sur ce diagramme les hydrates à 8, 1 et 1/2 H_2O signalés par Pickering et Henry.

Un quatrième hydrate est mis en évidence, correspondant à la concentration en amine de 45 % en poids environ, c'est-à-dire de composition moléculaire : *n*-$C_3H_7NH_2$, $4H_2O$. Cet hydrate fond à — 18°,2.

Les hydrates à 4 et $1H_2O$ sont en limite de congruence : c'est le tracé des diagrammes de Tamman correspondants qui permet de conclure à la présence du composé défini.

Remarquons encore que le palier d'eutexie correspondant à la température de — 73°,5 est obtenu sur une très large gamme de concentrations. Nous le représentons en pointillés entre les concentrations 29 et 73 % car il représente alors un état métastable du solide cristallisé.

En ce qui concerne la stabilité de ces hydrates, nous ne connaissons qu'un résultat relatif au monohydrate, L. Henry ayant montré son existence à température ordinaire. Toutefois des études de densité nous ont permis d'observer une contraction qui semble liée à la formation de l'hydrate $C_3H_7NH_2$, $4H_2O$, celle-ci cessant au moment où la concentration correspondante est atteinte. Ainsi ce dernier hydrate serait également stable à température ordinaire.

(*) Séance du 7 septembre 1964.

(1) S. F. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 181.
(2) L. Henry, *Bull. Acad. roy. de Belgique*, 27, 1894, p. 457.
(3) B. Pouyet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2834.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'influence de l'azote sur la transformation martensitique des aciers inoxydables austénitiques* 18-10 *à basse température*. Note (*) de MM. **Roger Voyer** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

La présence de l'azote dans les aciers austénitiques 18-10 retarde la déformation plastique et augmente la stabilité de la phase γ entraînant une transformation martensitique moindre lors de l'écrouissage et du fluage aux températures cryogéniques.

Les aciers inoxydables austénitiques du type 18-10 subissent, lors d'une déformation plastique à basse température, une transformation de la phase (γ) en phase martensite (α) par l'intermédiaire d'une phase transitoire (ε) [(1), (2)]. Cette transformation de phase est gênante pour les applications de ces aciers à basse température car la martensite rend l'acier fragile.

Or récemment on s'est aperçu que la teneur en azote avait une influence remarquable, à basse température, sur la limite élastique des aciers inoxydables (3). Cette amélioration de la limite élastique ne se fait pas au détriment des autres propriétés de l'acier qui conserve ses excellentes caractéristiques de ductilité, de formage et de soudabilité. Il était donc intéressant de voir l'influence de l'azote sur la transformation martensitique et les autres propriétés à froid.

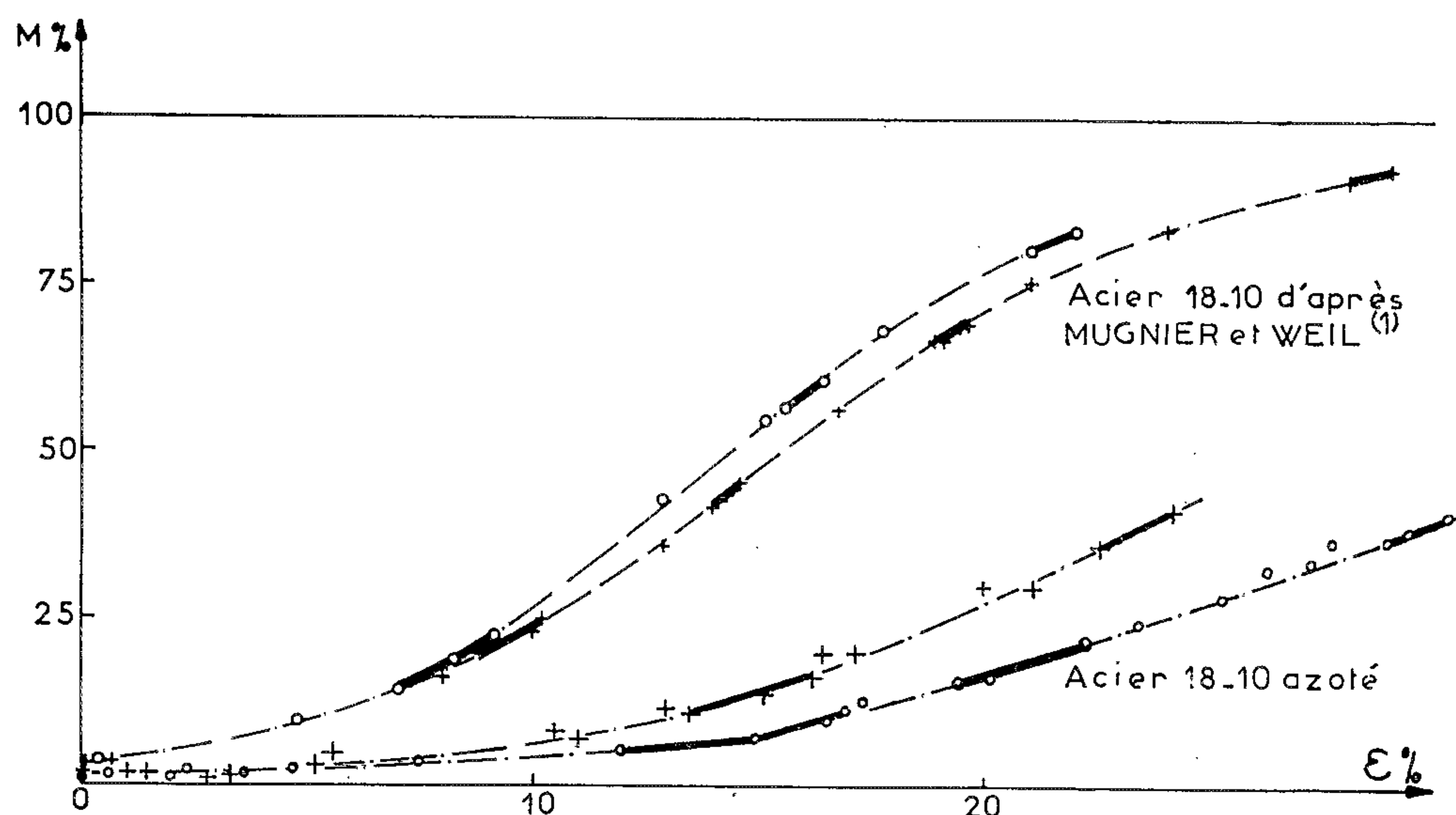


Fig. 1.

- - - - - M = $f(\varepsilon)$ à la mise en charge.

——— L = $f(\varepsilon)$ au fluage pour différentes contraintes.

O Température de l'azote liquide (77°K).

+ Température de l'hydrogène liquide (20°K).

Nous avons donc étudié la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans un acier d'Ugine à haute teneur en azote (Cr, 19,7 %; Ni, 10,1 %; C, 0,023 %; N, 0,172 %), trempé depuis 1150°C, au cours d'un écrouissage à basse température (20 et 77°K), soit en traction simple, soit en fluage sous contrainte *constante*. Les études mécaniques ont été effectuées à l'aide d'un appareil du type Andrade, décrit antérieurement [(1), (4)] sur lequel simultanément la fraction martensitique était mesurée par une méthode magnétique.

La variation de la teneur en martensite (M %) en fonction de la déformation plastique ε est représentée sur la figure 1. La déformation plastique

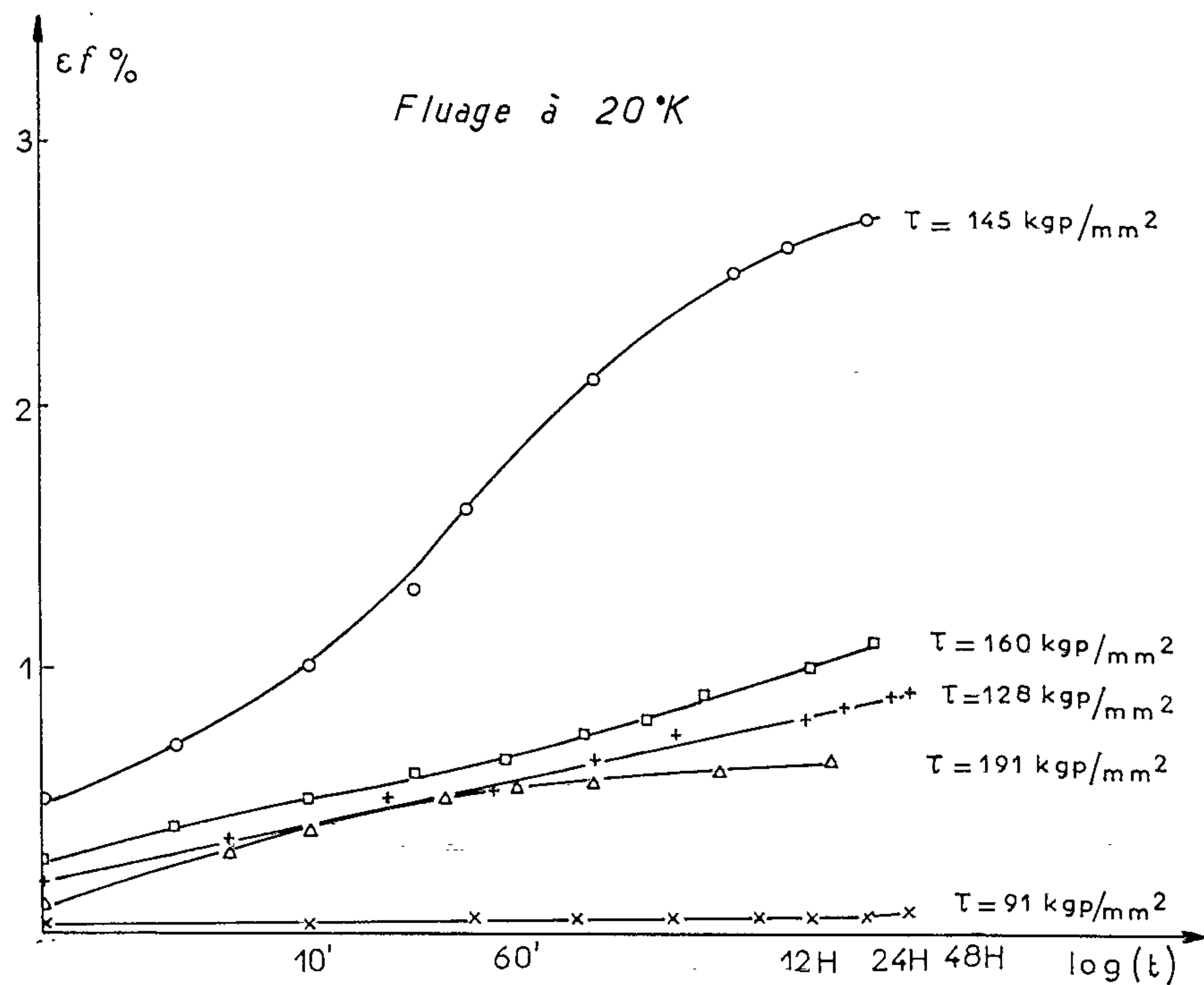


Fig. 2.

est la déformation relative vraie, $\varepsilon = \log l/l_0$, où l_0 est la longueur initiale de l'échantillon et l la longueur mesurée durant la déformation résultant d'une mise en charge à la vitesse de 1 kg/mm^2.mn. Nous avons choisi une mise en charge lente pour éviter ainsi les échauffements internes (2); la reproductibilité des résultats est meilleure.

Comme le montre le tableau ci-après, la déformation plastique démarrait à des taux de traction beaucoup plus élevés que pour l'acier 18-10 ordinaire, et ceci particulièrement à basse température.

Température (°K).	Limite élastique. Acier 18-10 azoté (kg/mm²).	Acier 18-10 (bas carbone) (kg/mm²) (4).
300	25	20
77	75	40
20	95	45

La figure 1 représente M en fonction de ε.

Les résultats reportés en trait mixte ont été obtenus par traction simple tandis que les traits gras correspondent au fluage de divers échantillons. On remarque, comme Mugnier et Weil ([1]), que la quantité de martensite formée est indépendante de la manière dont on a créé la déformation et ne dépend que de l'amplitude ε de celle-ci. Nous avons vérifié également qu'une déformation élastique ne causait aucune transformation martensitique mesurable. Enfin, pour une même déformation, la transformation

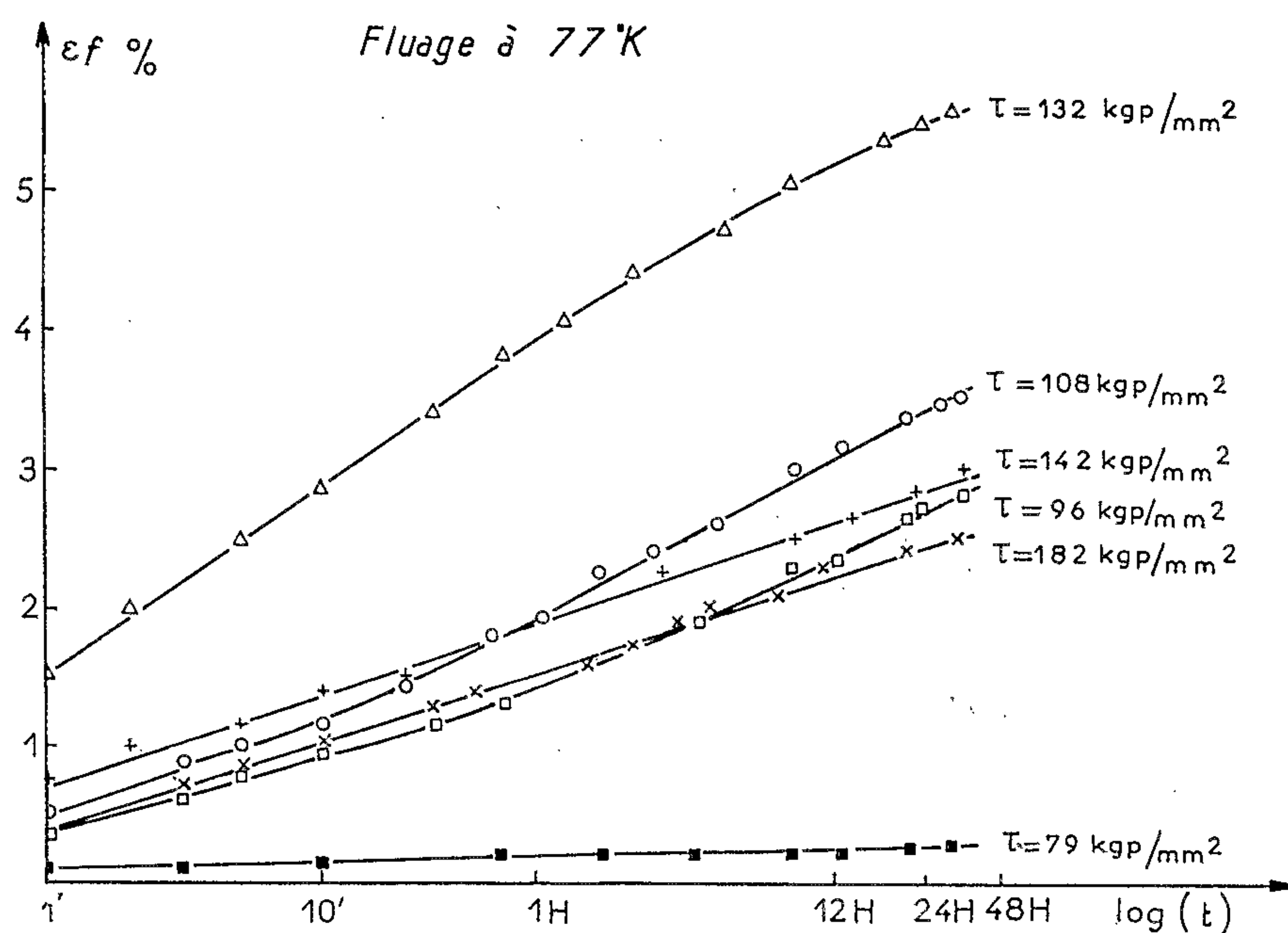


Fig. 3.

martensitique est nettement moins prononcée que dans le cas d'un acier 18-10 à bas carbone.

Les lois de fluage à basse température sont représentées sur les figures 2 et 3. On remarque que la vitesse de fluage est très grande pour des contraintes intermédiaires, puis décroît à hautes contraintes. On a déjà montré ([5]) que cette décroissance était due au blocage des dislocations par la martensite formée. On remarque aussi que la vitesse maximale de fluage a lieu à une contrainte beaucoup plus élevée que dans le cas de l'acier 18-10 à bas carbone ([6]).

Il semblerait donc, d'après ces mesures, que le rôle de l'azote dans les aciers inoxydables soit, d'une part, de bloquer les dislocations, ce qui donne aux aciers une limite élastique plus élevée et retarde ainsi la déformation plastique, et d'autre part, d'augmenter la stabilité de la phase γ, ce qui entraîne une transformation martensitique moindre pour une même déformation plastique.

(*) Séance du 28 septembre 1964.
(1) D. MUGNIER et L. WEIL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 153.
(2) C. J. GUNTNER et R. P. REED, *Trans. A. S. M.*, 55, 1962, p. 399.
(3) J. BOURRAT et J. HOCHMANN, Société française du Métal, Journée des Aciers spéciaux, Grenoble, juin 1963.
(4) D. MUGNIER, *Thèse*, Grenoble, 1964.
(5) F. BERTAUT, J. GENESTE, R. VOYER et L. WEIL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3302.
(6) L. WEIL, Mémoires scientifiques, *Rev. Métal.*, 61, n° 1, 1964, p. 63.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,*
B. P. n° 319, *Grenoble* et *Société l'Air Liquide.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la distribution des masses moléculaires dans des polystyrènes préparés par voie anionique en phase homogène.* Note (*) de M. **Paul Rempp**, transmise par M. Georges Champetier.

De nombreux auteurs [(1), (2), (3)] ont mis en évidence, ces dernières années, la faible hétérogénéité moléculaire des polymères préparés par voie anionique en phase homogène. On sait que c'est à l'absence de réactions de transfert et de terminaison, caractéristique essentielle de ce mode de polymérisation (4), qu'est imputable (5) la très faible polydispersité des produits obtenus selon cette méthode. Mais d'autres facteurs agissent également sur la distribution des masses, notamment la réversibilité de la réaction de polymérisation (6) et le rapport de la constante de vitesse de la réaction d'amorçage à celle relative à la propagation (k_i/k_p), rapport qui détermine l'efficacité du promoteur utilisé (7).

Parmi les résultats expérimentaux relatifs à la polydispersité de polymères obtenus par voie anionique en phase homogène, la plupart concernent des cas particulièrement favorables : promoteurs très actifs, monomères et solvants choisis et purifiés afin que soient évitées toutes réactions parasites, proportions de monomère et de promoteur calculées de façon à ce que les masses moléculaires se situent entre 10^4 et 10^5. Dans ces conditions, des polymères presque monodispersés ont pu être obtenus, notamment par Wenger (1) et par Schulz (3).

Dans la présente Note nous présentons quelques résultats relatifs à la polydispersité d'échantillons de polystyrène (ou de poly-α-méthylstyrène) préparés par voie anionique, mais dans des conditions très diverses qui sont indiquées en tableau I.

TABLEAU I.

Échantillon n°	Promoteur.	Solvant.	T (°C).	Masse moléculaire, produit brut.
1	Phénylisopropyl-K	THF	— 78	50 000
2	Butyl-Li	Benzène	40	8 500
3	Diphénylméthyl-Li	THF	— 78	2 300 000
4 (*)	Napthyl-Na	THF	— 78	148 000

(*) poly-α-méthylstyrène.

Chacun des produits obtenus a été soumis à un fractionnement soigné (benzène-méthanol; $t = 25°C$) et les masses moléculaires de toutes les fractions ont été déterminées par diffusion de la lumière. A partir des valeurs obtenues, nous avons tracé les courbes intégrales de distribution des masses I (M) et I (1/M), et par intégration graphique nous avons déterminé respectivement les valeurs de M_w et $1/M_n$, d'où l'indice de

polydispersité M_w/M_n. Les principaux résultats que nous avons obtenus sont consignés sur le tableau II.

TABLEAU II.

						Valeurs calculées.		
Échantillon.	Fraction.	Poids.	%.	I.	M.	M_w.	M_n.	$\frac{M_w}{M_n}$.
PS 1	1.....	0,13	3,62	1,82	85 000	53 000	51 000	1,04
	2.....	1,88	52,36	29,81	59 000			
	3.....	0,81	22,56	67,27	47 500			
	4.....	0,77	21,45	89,28	40 000			
PS 2	1.....	0,55	8,15	4,08	13 000	9 500	9 200	1,03
	2.....	1,18	17,48	16,90	12 000			
	3.....	1,02	15,11	33,19	11 500			
	4.....	1,24	18,37	49,93	10 500			
	5.....	1,30	19,26	68,75	9 000			
	6.....	1,05	15,55	86,15	6 500			
	7.....	0,41	6,07	96,96	5 500			
PS 3	1.....	6,3	13,55	6,77	3 160 000	2 273 000	1 960 000	1,16
	2.....	9,5	20,42	23,76	2 660 000			
	3.....	6,8	14,62	41,28	2 340 000			
	4.....	9,9	21,28	59,23	2 250 000			
	5.....	9,1	19,57	79,65	1 950 000			
	6.....	3,0	6,45	92,66	1 150 000			
	7.....	1,9	4,09	97,93	570 000			
Pα-MS 4	1 *a*....	1,07	21,88	10,94	180 000	144 000	133 000	1,08
	1 *b*....	0,52	10,63	27,19	162 000			
	2.....	1,36	27,81	56,41	153 000			
	3.....	0,91	18,60	69,62	148 000			
	4.....	0,28	5,72	81,78	140 000			
	5.....	0,49	10,02	89,65	76 000			
	6.....	0,26	5,31	97,32	54 000			

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1° Le produit n° 1 peut être considéré comme monodispersé : le rapport M_w/M_n est très voisin de l'unité et l'accord est satisfaisant entre les valeurs expérimentale et calculée de la moyenne pondérale M_w. Ce résultat concernant un produit obtenu dans les conditions les plus favorables (promoteur très actif, solvant basique, basse température) confirme ceux obtenus par d'autres auteurs et nous servira de référence.

2° Le polystyrène n° 2 a été polymérisé en milieu benzénique, sous l'action de butyl-lithium. Bien que la polymérisation du styrène soit lente dans ces conditions, le taux d'utilisation du promoteur est quantitatif : la masse moléculaire du polymère est voisine de celle qui résulte des proportions respectives de monomère et de promoteur. Ainsi le rapport k_i/k_p est-il favorable à l'obtention de produits homogènes et c'est ce que confirment nos résultats.

3° Les résultats relatifs aux produits n°s 3 et 4 sont à considérer à la lumière des travaux théoriques de Gold ([7]). Dans les deux cas, en effet, le promoteur utilisé (naphtyl-sodium ou diphényl-méthyl-lithium) ne réagit que lentement et incomplètement sur le monomère. Les masses moléculaires obtenues sont, de ce fait, notablement supérieures à celles qui résulteraient des proportions utilisées de monomère et de promoteur. Mais il résulte des travaux de Gold que, même lorsque le rapport des constantes de vitesses k_i/k_p est particulièrement défavorable et que seule une faible partie du promoteur est consommée, la polydispersité des échantillons demeure faible, pourvu que les autres conditions soient satisfaites (ni transfert, ni terminaison, ni dépolymérisation). En particulier, pour un rapport k_i/k_p de 10^{-6}, le taux d'utilisation du promoteur étant de 1 %, l'indice de polydispersité M_w/M_n est de 1,38.

Les produits n°s 3 et 4, préparés tous deux par le procédé de la « batch polymerization » qui empêche les désactivations accidentelles en cours de polymérisation, diffèrent par leur masse moléculaire et par le taux d'utilisation du promoteur, qui est de l'ordre de 10 % pour l'échantillon n° 3 et de l'ordre de 65 % pour le n° 4. Les indices de polydispersité que nous avons déterminés pour des deux produits — 1,16 et 1,08 respectivement — apportent donc aux résultats de Gold une confirmation expérimentale : la polydispersité des échantillons préparés par voie anionique demeure faible quelle que soit l'efficacité du promoteur, les valeurs les plus élevées du rapport M_w/M_n correspondant cependant aux promoteurs les moins rapides.

Il est donc possible, notamment, de préparer ainsi des échantillons de masse élevée et de faible hétérogénéité moléculaire.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) F. Wenger, *J. Polym. Sc.*, 60, 1962, p. 99; *Makromol. Chem.*, 37, 1960, p. 143.
(2) F. M. Browes et H. W. Mc Cormick, *J. Polym. Sc.*, A 1, 1963, p. 1749.
(3) H. Hostalka, R. V. Figini et G. V. Schulz, *Makromol. Chem.*, 71, 1964, p. 198.
(4) M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 132.
(5) P.-J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1561.
(6) W. B. Brown et M. Szwarc, *Trans. Far. Soc.*, 54, 1958, p. 416.
(7) L. Gold, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 91.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide dodécanedioïque.* Note (*) de MM. **Jacques Housty** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide dodécanedioïque : COOH—$(CH_2)_{10}$-COOH, se classe dans la série des diacides organiques à nombre pair d'atomes de carbone. Ses propriétés physiques et structurales doivent être semblables à celles des acides adipique, subérique et sébacique que nous avons déjà étudiés [Morrison, 1949 (1); Housty, 1964 (2)]. Il nous a paru très intéressant d'en déterminer la structure pour la comparer à celle des acides ci-dessus qui le précèdent dans cette série.

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$\left.\begin{array}{l} a = 13,12 \pm 0,02\,\text{Å} \\ b = 4,93 \pm 0,01\,\text{Å} \\ c = 12,20 \pm 0,02\,\text{Å} \end{array}\right\} \beta = 97°20'.$$

Groupe spatial : $P\,2_{1/c}$ avec 2 mol par maille.

Structure cristalline. — Nous avons localisé les atomes d'oxygène et de carbone, et, nous avons appliqué un coefficient d'agitation thermique moyen isotrope (B = 5,50) à tous ces atomes. Le coefficient de reliabilité pour les taches de tout l'espace réciproque est égal à 0,20.

Position des atomes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,0440	0,0840	−0,0160
C_2	0,1050	−0,0345	−0,1190
C_3	0,1940	0,1410	−0,1480
C_4	0,2550	0,0200	−0,2550
C_5	0,3450	0,2100	−0,2720
C_6	0,4110	0,1090	−0,3700
O_1	0,3900	−0,0930	−0,4420
O_2	0,4900	0,2570	−0,3880

Le travail d'affinement de cette structure se poursuit au laboratoire pour préciser la position des atomes d'hydrogène et étudier plus particulièrement les liaisons hydrogènes qui assurent la cohésion des chaînes de molécules.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) J. D. Morrison et J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, G. B., 4, 1949.

(2) J. Housty et M. Hospital, *Acta Cryst.* (sous presse).

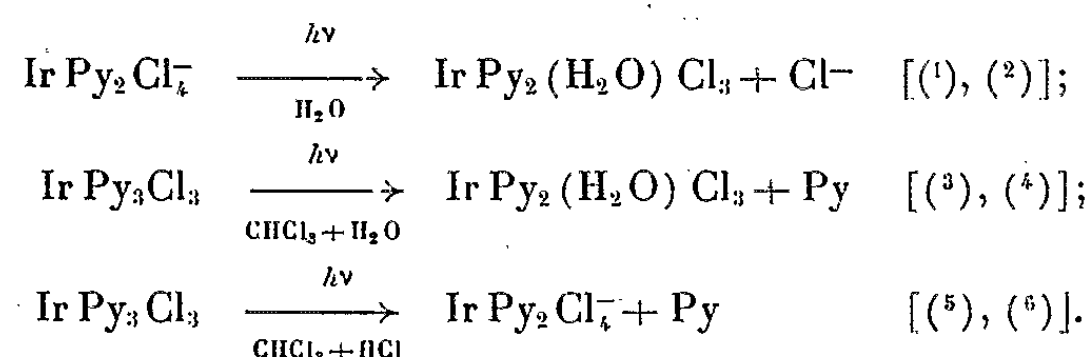
(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude des produits d'irradiation des chlorures et nitrates d'iridium et de rhodium dichloro-tétrapyridinés.* Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, transmise par M. Marcel Delépine.

Ayant constaté qu'une solution de chlorure d'iridium dichloro-tétrapyridiné s'était altérée sous l'influence de la lumière, l'auteur a cherché la nature de la transformation. Cette altération vient compléter celles que M. Delépine avait déjà fait connaître accessoirement; il a été constaté que la solution de chlorure de rhodium dichloro-tétrapyridiné était également décomposée.

M. Delépine a constaté que l'irradiation de complexes chloro-pyridinés de l'iridium et du rhodium provoque le remplacement d'un chlore par l'eau, ou bien de la pyridine par de l'eau ou du chlore.

Ainsi :



$$Ir\,Py_2Cl_4^- \xrightarrow[H_2O]{h\nu} Ir\,Py_2(H_2O)\,Cl_3 + Cl^- \quad [(^1), (^2)];$$

$$Ir\,Py_3Cl_3 \xrightarrow[CHCl_3+H_2O]{h\nu} Ir\,Py_2(H_2O)\,Cl_3 + Py \quad [(^3), (^4)];$$

$$Ir\,Py_3Cl_3 \xrightarrow[CHCl_3+HCl]{h\nu} Ir\,Py_2Cl_4^- + Py \quad [(^5), (^6)].$$

1. J'ai été incitée à étudier les produits d'irradiation des chlorures de dichloro-tétrapyridino-iridium (III), $(IrPy_4Cl_2)\,Cl$ (7), par l'observation qu'une solution aqueuse de l'isomère *trans*, abandonnée pendant quelques jours à la lumière peu intense du laboratoire, perdait certaines de ses propriétés, en particulier la précipitation si sensible avec l'acide nitrique; de plus, la solution, initialement neutre, était devenue acide.

L'irradiation de $[IrPy_4Cl_2]Cl.\ 5\ H_2O$ *trans*, en solution aqueuse au 1/60, a été effectuée, soit à la lumière solaire, soit à la lumière artificielle si l'ensoleillement était insuffisant. La réaction a été suivie en effectuant des dosages acidimétriques avec une liqueur titrée de baryte, l'irradiation étant arrêtée lorsque le taux d'acidité restait constant. Sur les parois du flacon s'est déposée une petite quantité de $IrPy_3Cl_3$. A la lumière artificielle, il a fallu plus d'un mois (environ 800 h), tandis qu'à la lumière solaire intense (juillet), la réaction était terminée au bout de 21 jours (environ 250 h d'insolation); dans les deux cas, l'acidité finale était à peu près identique et correspondait sensiblement à deux équivalents d'acide par molécule (titrages à la phénolphtaléine).

La solution, concentrée à température ordinaire sous vide sulfurique, a laissé un nouveau dépôt de $IrPy_3Cl_3$, éliminé par filtration (au total 2,5 %). Après évaporation à sec, le résidu, d'aspect résineux, n'a pas fourni de cristaux avec les solvants usuels. Une extraction à température ordinaire à la pyridine et des lavages à la pyridine, puis à l'éther, ont permis d'éliminer les résines solubles, ainsi que les traces de $IrPy_3Cl_3$ et

de $[IrPy_4Cl_2]Cl$ éventuellement présents. Le produit ainsi obtenu (Rdt pondéral : 63 %) a été dissous à chaud dans le minimum d'éthanol absolu (avec élimination d'un léger résidu); l'addition d'un très grand excès de benzène a donné une suspension trouble, qui a laissé cristalliser lentement (12 h environ) des petits cubes très réguliers (Rdt de la cristallisation : 95 %). Le corps ainsi obtenu est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'eau et l'éthanol, mais il n'y a pas de recristallisation dans ces solvants, même après concentration; il est insoluble dans tous les autres solvants usuels, notamment $CHCl_3$; il est acide au tournesol et donne un précipité avec $AgNO_3$.

La détermination de la composition de ce complexe a été délicate, car il contient non seulement de l'eau de constitution et de l'eau d'hydratation, mais aussi de la pyridine de cristallisation et, de plus, la substance incomplètement désolvatée est très hygroscopique.

L'analyse élémentaire correspond très sensiblement à la formule brute $IrPy_{3,5}Cl_2(H_2O)_4(OH)$; calculé %, Ir 30,55; Cl 11,27; C 33,41; H 4,25; N 7,80; trouvé %, Ir 29,83; Cl 10,98; C 33,82 et 33,96; H 4,50 et 4,45; N 7,87 et 7,99.

Des deux chlores, l'un est titrable volumétriquement par la méthode de Charpentier-Volhard (Cl, calculé %, 5,63; trouvé %, 5,76), ce qui indique qu'un chlore et l'hydroxyle sont à l'intérieur du complexe, suggérant donc la formule $[IrPy_3Cl(OH)(H_2O)]Cl.\ 3\ H_2O.\ 0,5\ Py$.

On n'a pu doser directement par chauffage l'eau d'hydratation et la pyridine externe, car il y a perte de poids continue jusqu'à 180°, température à laquelle l'eau de constitution est également éliminée.

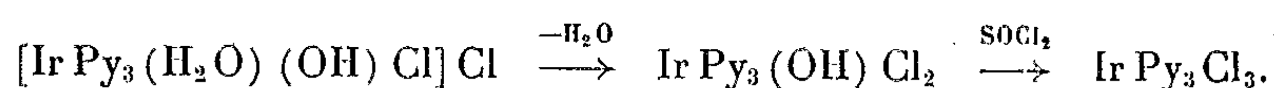
L'eau totale et la pyridine de cristallisation ont donc été déterminées en utilisant un tube en U renversé, scellé sous vide; on en chauffe une branche à 180°, tandis que l'autre est refroidie pour recueillir l'eau et la pyridine qui s'élimine. Le tube contenant le mélange est scellé et pesé. La pyridine est dosée en ajoutant une solution aqueuse concentrée de $H[IrPy_2Cl_4]$ *trans* ([8]), ce qui donne un précipité très peu soluble de $PyH[IrPy_2Cl_4]$ qu'on recueille et dont la calcination permet d'évaluer la pyridine additionnelle. La teneur totale en eau a été obtenue par différence :

Calculé % : pour 0,50 Py, 6,28; pour 4 H_2O, 11,42; trouvé % : pour 0,50 Py, 5,50; pour 4 H_2O, 11,18.

La détermination directe de l'eau par la méthode de Karl Fischer a donné une teneur supérieure à 4 mol, soit à peu près 4,5 mol (4,5 H_2O, calculé %, 12,87; trouvé %, 13,50 et 13,75) qui semble correspondre à une élimination d'une molécule d'eau entre les hydroxyles de deux molécules.

Le produit de la décomposition à 180° a pour formule $IrPy_3(OH)Cl_2$; calculé %, Ir 37,15; Cl 13,70; C 34,81; H 3,12; N 8,12; trouvé %, Ir 36,83; Cl 14,32 et 14,14; C 34,14 et 34,02; H 3,27 et 3,12; N 3,27 et 3,33. Il est

vert, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'eau, mais un peu hygroscopique. Le chlorure de thionyle remplace l'hydroxyle par un chlore, conduisant à $IrPy_3Cl_3$, isomère-1.2.6 [9], soluble dans le chloroforme, et qui a été identifié par son spectre infrarouge.



$$[Ir\,Py_3(H_2O)\,(OH)\,Cl]\,Cl \xrightarrow{-H_2O} Ir\,Py_3(OH)\,Cl_2 \xrightarrow{SOCl_2} Ir\,Py_3Cl_3.$$

On a mentionné plus haut que le complexe formé par irradiation est acide au tournesol; le titrage à la baryte indique qu'il est monoacide; P. M. pour $[IrPy_3(H_2O)\,(OH)\,Cl]\,Cl.\ 3\,H_2O.\ 0{,}5\,Py$, calculé %, 629,03; trouvé %, 624.

Cette acidité est due sans doute à la perte d'un ion H^+ par l'eau liée à l'iridium, réaction analogue à celle de $IrPy_2(H_2O)\,Cl_3$ [10].

Le produit de l'attaque barytique a été isolé par évaporation à sec, extraction à l'éthanol absolu et précipitation par le benzène; le rendement est moyen (environ 50 %); toutefois, son analyse correspond curieusement à la formule $[IrPy_3\,(H_2O)\,(OH)_2]\,Cl.\ 2{,}5\,H_2O.\ Py$; calculé %, Ir 29,98; Cl 5,47; C 37,46; H 4,55; N 8,74; trouvé %, Ir 30,15; Cl 5,23; C 37,22 et 37,13; H 4,21 et H 4,41; N 8,59 et 8,76.

L'étude n'en a pas été poursuivie.

2. Un essai avec $[IrPy_4Cl_2]\,NO_3.\ 5\,H_2O$ *trans* [7] en solution aqueuse à 1/200, pratiquée dans les mêmes conditions que précédemment (un mois d'irradiation), a conduit au même complexe, mais avec un rendement moindre; l'analyse est cependant moins bonne : calculé %, Cl 11,27; C 33,41; H 4,25; N 7,80; trouvé %, Cl 11,70 et 11,79; C 33,49 et 33,72; H 4,21 et 4,34; N 7,24 et 7,18.

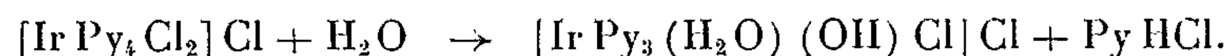
L'irradiation de $[IrPy_4Cl_2]\,Cl$ *trans*, anhydre, en solution pyridinique pendant 15 jours, ne provoque pas le remplacement de chlore par de la pyridine; il y a décomposition partielle avec rétrogradation en $IrPy_3Cl_3$-1.2.6 et l'on récupère du corps initial, d'ailleurs très pur.

Enfin, l'éthanol absolu (15 jours) ne provoque pas non plus de substitution; il se forme encore $IrPy_3Cl_3$, et $[IrPy_4Cl_2]\,Cl$ est récupéré.

3. L'irradiation de l'isomère *cis* $[IrPy_4Cl_2]\,Cl.\ 4\,H_2O$ [7], effectuée à la lumière solaire en solution aqueuse à 8 %, a été beaucoup plus rapide. Le produit d'irradiation, cette fois, a commencé à précipiter abondamment dès le deuxième jour, et l'irradiation était complète au bout de 10 jours. Le précipité essoré, lavé à l'eau et séché à l'air, a été épuisé au $CHCl_3$ pour éliminer $IrPy_3Cl_3$ (Rdt 13 %); le produit brut (Rdt 45 %) a été dissous dans l'eau chaude et la solution concentrée lentement à la température ordinaire a laissé déposer de longs bâtonnets jaune pâle (Rdt de cristallisation : 90 %), de formule $[IrPy_3(H_2O)\,(OH)\,Cl]\,Cl.\ 2\,H_2O$; calculé %, Ir 33,63; Cl 12,41; C 31,52; H 3,88; N 7,35; trouvé %, Ir 34,0; Cl 12,23; C 31,64; H 3,88; N 7,56.

4. En ce qui concerne la réaction photochimique, on voit qu'elle est plus complexe que dans les exemples signalés plus haut, puisqu'elle

comporte le remplacement de deux ligands, Py et Cl, par H_2O et OH, avec élimination de chlorure de pyridinium :



$$[Ir\,Py_4\,Cl_2]\,Cl + H_2O \rightarrow [Ir\,Py_3\,(H_2O)\,(OH)\,Cl]\,Cl + Py\,HCl.$$

5. L'irradiation du chlorure de dichloro-tétrapyridino-rhodium, faite en solution aqueuse à 1,50 %, a été très rapide (4 jours peu ensoleillés, soit 50 h d'irradiation effective) ; il s'est déposé un produit jaune foncé très abondant, constitué uniquement par $RhPy_3Cl_3$.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) M. Delépine, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2468.
(2) M. Delépine, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 27.
(3) M. Delépine, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1533.
(4) M. Delépine, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1721.
(5) M. Delépine, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1713.
(6) M. Delépine, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 27.
(7) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912.
(8) M. Delépine, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 486.
(9) M. Delépine, *Ann. Chim.*, (9), 19, 1923, p. 145.
(10) M. Delépine, *Ann. Chim.*, (11), 4, 1935, p. 271.

(Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Existence et structure d'une phase* M_2C *dans les systèmes terres rares yttriques-carbone.* Note (*) de MM. **Guy Dean**, **Robert Lallement**, **Robert Lorenzelli** et **Roger Pascard**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans tous les systèmes M-C étudiés, où M = Gd, Dy, Ho, Er et Y, l'examen aux rayons X révèle une phase nouvelle, commune à tous ces systèmes et qui apparaît comme une surstructure de la phase monocarbure cubique face centrée, bien connue. Les raies de surstructure présentent le maximum de définition et d'intensité pour la composition M_2C. M_2C possède une maille de paramètre double de celui de la maille cubique face centrée primitive avec une légère déformation rhomboédrique.

L'existence de monocarbures cubiques à faces centrées paraît bien établie [1] pour l'yttrium et les métaux des terres rares à partir du samarium. Les limites d'existence de ces carbures sont toutefois très mal connues. Gschneidner [1] donne pour ces limites, dans le cas de carbures coulés à l'arc, les compositions $MC_{0,25}$ et $MC_{0,40}$. Chubb et Keller [2] d'autre part, assignent au carbure d'yttrium, également coulé à l'arc, un intervalle de composition très faible, centré autour de $YC_{0,70}$. Dans notre laboratoire, les limites inférieures pour ces mêmes carbures sont voisines de $MC_{0,40}$ [3]. Cette divergence de résultats nous a amenés à étudier les diagrammes métaux des terres rares-carbone, entre les compositions $MC_{0,30}$ et MC.

Au cours de cette étude qui a porté sur l'yttrium et les métaux des terres rares suivants : Gd, Dy, Ho et Er, nous avons constaté l'apparition d'une phase nouvelle pour les compositions voisines de $MC_{0,50}$. Cette phase possède un spectre de rayons X très caractéristique : la séquence des raies peut à première vue être confondue avec une séquence cubique face centrée, mais certaines raies sont en fait des raies multiples. De plus, quelques raies faibles apparaissent entre les raies intenses de la structure quasi cubique face centrée. Nous avons pu indexer ces spectres de la manière suivante : la séparation des raies intenses en singulets, doublets, triplets etc. correspond très bien à une distorsion rhomboédrique d'une maille cubique faces centrées. Les paramètres de cette maille rhomboédrique pour Ho_2C sont : $a = 5{,}0729$ Å, $\alpha_1 = 89^\circ 30'$. Les raies faibles supplémentaires correspondent à la maille rhomboédrique de paramètres $A = 2a$, $\alpha_2 = \alpha_1$. Le tableau I permet de comparer le calcul et les mesures pour le carbure d'holmium Ho_2C. On remarquera l'analogie de structure frappante entre cette nouvelle phase M_2C et certaines phases singulières rencontrées dans les systèmes métaux des terres rares-oxygène [4].

La structure de la phase M_2C dérive donc simplement d'une maille cubique faces centrées; ceci suggère fortement qu'elle résulte de la mise en ordre des atomes de carbone dans la maille très lacunaire du mono-

TABLEAU I.

Distances d calculées pour $HoC_{0,5}$, à partir des angles α^* et du paramètre a^* du réseau réciproque, données par

$$d = [(h^2 + k^2 + l^2) + 2(kl + lh + hk)\cos\alpha^*]^{-1} a^*,$$

avec

$$a^{2*} = 0{,}388\,625 \cdot 10^{-3}, \quad a = 5{,}072\,9\ \text{Å};$$
$$\cos\alpha^* = 0{,}007\,76 \quad \alpha = 89°30'.$$

Indices c/c.	Indices rhomb.	θ observé.	d observé.	d calculé.	Intensités observées.
111	111	14,902	2,99	2,951	Faible
	$\bar{1}11$	15,140	2,95	2,921	Forte
200	200	17,523	2,559	2,546	»
(331)	–	19,129	2,352	2,340	Faible, large
(333)	–	22,95	1,977	1,963	» »
220	220	25,195	1,810	1,800	Faible
	$\bar{2}20$	25,433	1,795	1,786	Forte
311	311	29,682	1,548	1,537	Faible
	$3\bar{1}1$	30,197	1,533	1,524	Pas dédoublées
	$\bar{3}11$	–	–	1,529	
222	222	31,127	1,491 2	1,470 2	Très faible
	$\bar{2}22$	31,757	1,464 6	1,460 7	Bien définie
(551)	–	32,502	1,434 6	1,428 0	Très faible, large
(553)	–	35,537	1,326 3	1,328 0	» » »
400	400	37,437	1,268 1	1,268 1	Bien définie
331	331	41,025	1,171 0	1,174 0	Faible
	$3\bar{3}1$	41,450	1,165 2	1,164 5	»
	$33\bar{1}$	41,698	1,159 4	1,158 8	»
420	420	42,600	1,137 9	1,138 9	»
	$4\bar{2}0$	43,000	1,130 8	1,130 3	»

Les raies entre parenthèses sont des raies faibles correspondant à une maille de paramètre double. Comme les raies simples, elles doivent se séparer sous l'effet de la distorsion rhomboédrique, mais l'intensité de ces raies est trop faible pour qu'on puisse observer les séparations de raies prévues. Notons toutefois que ces raies sont très larges. Les valeurs *d* calculées portées dans le tableau pour ces raies sont obtenues par la formule simplifiée :

$$d = \frac{1}{4}[h^2 + k^2 + l^2]^{-1} a^*.$$

Le spectre de $HoC_{0,5}$ a été mesuré avec un goniomètre Philips.

carbure. Par exemple, pour des alliages préparés à haute température, non recuits, à teneur en carbone faible ($MC_{0,3}$), la structure est cubique face centrée, les atomes de carbone étant disposés au hasard dans les sites octaédriques. Quand la teneur en carbone augmente les atomes de carbone s'ordonnent et la distorsion rhomboédrique apparaît progressivement. Elle atteint une définition maximale pour la composition M_2C puis tend de nouveau à disparaître à partir des compositions voisines de $MC_{0,6}$.

Nous proposons pour la structure ordonnée M_2C l'interprétation suivante : perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille cubique face centrée primitive, les atomes se présentent en feuillets alternés de métal et de carbone; la suppression d'un feuillet de carbone sur deux rend compte de la formule M_2C et impose une périodicité double suivant l'axe ternaire. Cette séquence de feuillets de carbone entraîne un léger déplacement des atomes métalliques, la maille apparaît double aux rayons X et légèrement distordue.

L'existence de cette nouvelle phase M_2C modifie les diagrammes d'équilibre récemment proposés [(1), (2)], en même temps qu'elle permet d'expliquer dans une certaine mesure les différences inconciliables qu'ils présentent. Nous poursuivons actuellement l'étude des diagrammes M-C dans la zone de composition intéressée et les quelques résultats quantitatifs qu'on peut dégager dès maintenant sont les suivants : pour les échantillons préparés à basse température, de 800 à 1300°C suivant la nature du métal, la phase M_2C est présente à l'exclusion de MC, avec un léger intervalle de composition, et peut exister en équilibre soit avec le métal, soit avec M_2C_3. Le monocarbure désordonné MC est une phase de haute température, trempable d'autant plus facilement qu'on est plus éloigné de la composition M_2C et couvrant l'intervalle de composition $MC_{0,35}$-$MC_{0,65}$, avec cette réserve que les compositions voisines de $MC_{0,5}$ révèlent à peu près immanquablement la structure ordonnée M_2C, même après fusion à l'arc.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) F. H. SPEDDING, K. GSCHNEIDNER et A. H. DAANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4499.
(2) W. CHUBB et D. L. KELLER, *Symposium on carbides in nuclear energy*, Harwell, November 1963, Paper A 15.
(3) R. LALLEMENT, *4th rare earth conference*, Phoenix, 1964 (sous presse).
(4) N. C. BAENZIGER, H. A. EICK, H. S. SCHULDT et L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2219.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chélates de vanadium* (II) *et* (III) *avec l'acide picolique*. Note (*) de MM. **Roland C. Mercier** et **Michel R. Pâris**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs, après avoir rappelé les conditions expérimentales de préparation électrolytique des sels de V(II) et de V(III), ont étudié la formation des chélates de l'acide picolique avec ces ions. Par potentiométrie et par spectrophotométrie ils démontrent l'existence, avec le V(II), des trois chélates : VL^+, VL_2 et VL_3^-; pour le dernier seulement la constante de stabilité a pu être déterminée à force ionique 0,5 ($\log\beta_3 = 12,76$). Avec le V(III), il se formerait en solution l'espèce VL_2^+ en milieu acide; isolé à l'état solide le chélate répond, par contre, à la formule VL_3, H_2O.

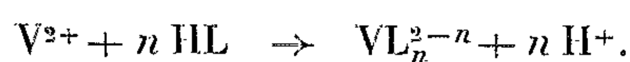
Poursuivant l'étude des complexes des cations de métaux de transition à leurs valences inférieures [(1), (2), (3)], nous avons étudié les chélates formés par l'acide picolique avec le vanadium aux valences 2 et 3. Toutes les manipulations furent effectuées à l'abri de l'air dans une boîte à gants ou dans des récipients sous circulation d'azote purifié par barbotage préalable dans une solution de vanadium divalent (3).

1. Étude du système acide picolique-vanadium (II). — La réduction des sels de vanadyle par le réducteur de Jones, habituellement utilisée pour préparer des solutions de vanadium divalent, ne convenait pas dans notre cas en raison de l'introduction gênante du cation zinc. Nous avons dû préparer les solutions de vanadium divalent par réduction électrolytique des solutions de sulfate de vanadyle obtenues elles-mêmes par réduction au moyen de H_2S d'une suspension de V_2O_5 dans l'acide sulfurique (4). La cellule d'électrolyse, dérivée de celle de Seifert (4) comprend un compartiment anodique (anode constituée par un disque de platine) séparé du compartiment cathodique par un vase poreux. La cathode est une nappe de mercure dont le potentiel est maintenu constant et égal à — 0,95 V par rapport à une électrode au calomel à KCl saturé plongeant dans la solution à réduire. La réduction sur cathode de mercure permet de passer directement au stade V(II) à la condition de partir d'une solution de vanadyle qui, du fait de sa préparation, contient nécessairement des ions sulfate. De ce fait toute notre étude sur le vanadium divalent a été effectuée en milieu de Na_2SO_4 (force ionique : 0,5), les ions sulfate ne complexant que très peu le vanadium (II). L'ion perchlorate est à proscrire car il oxyde très rapidement les ions V^{2+}.

Le dosage *des ions* V^{2+} était effectué en oxydant par le bichromate en présence de phénosafranine (5). Nous avons toujours vérifié que la teneur en V^{3+} était inférieure à 2 % en effectuant un dosage de vanadium total [oxydation totale en V(V) par le permanganate et titrage en retour par le sel de Mohr].

L'acidité des solutions était déterminée par dosage alcalimétrique sur la solution de vanadium divalent réoxydée à l'air en vanadyle après passage sur une résine échangeuse de cation, compte tenu du vanadium connu.

Le système acide picolique-vanadium (II) a d'abord été étudié par deux *méthodes potentiométriques*. La première ([6]) consiste à rechercher, par titrage à la soude de différents mélanges acide picolique (HL)-vanadium (II), le nombre n de protons libérés par la réaction de chélation :



$$V^{2+} + n\,HL \rightarrow VL_n^{2-n} + n\,H^+.$$

L'analyse des courbes de neutralisation réalisées pour différents mélanges HL et V révèle l'existence d'un composé VL_3^-.

La deuxième méthode potentiométrique, celle de Bjerrum ([7]) permettant de tracer le nombre moyen $\bar{n}$ de coordinats fixés par le métal conduit à des courbes tendant vers $\bar{n} = 3$ lorsque le rapport HL/V dans le mélange est supérieur ou égal à 3. Pour un rapport HL/V = 2, la courbe de formation tend vers $\bar{n} = 2$. On peut donc présumer la formation des complexes VL_3^- et VL_2 mais le déplacement des courbes vers les pL décroissants lorsque le rapport HL/V augmente ne permet pas une détermination précise des constantes de stabilité de ces complexes; par contre il est difficile de se prononcer, d'après ces résultats, sur la formation du complexe VL^+.

La méthode spectrophotométrique de Job ([8]) réalisée à différents pH permet cette fois de mettre en évidence l'existence d'une espèce VL^+ de couleur lie de vin (mesures à pH 1,70 et $\lambda = 580$ mμ). En milieu tamponné par le biphtalate (pH 3,12), nous avons pu, en outre, caractériser le composé bleu VL_2. En milieu acide acétique-acétate de sodium (pH 5,58 et $\lambda = 680$ mμ) le maximum de la courbe de Job est nettement déplacé vers le rapport HL/V = 3 mais la courbe est déformée, au point de ne pouvoir être exploitable. Par contre, en appliquant la méthode spectrophotométrique de Kortüm ([9]) à pH 3,76 avec un gros excès d'acide picolique, on obtient une excellente droite lorsqu'on porte $1/\varepsilon$ en fonction de $(1/L^-)^3$, ce qui permet cette fois de confirmer la présence de l'espèce VL_3^-. Le calcul selon cette dernière méthode du logarithme de la constante de stabilité de VL_3^- donne $\log\beta_3 = 12,76$. Enfin, nous avons pu confirmer l'existence de ces trois espèces VL^+, VL_2 et VL_3^- en les faisant passer sur des résines cationiques ou anioniques : sur une résine basique, la couleur bleu intense du complexe VL_3^- disparaît tandis que l'éluat se colore très faiblement en rose lie de vin du fait de la présence simultanée des trois espèces. Au contraire, le complexe VL^+ rose est complètement fixé par une résine cationique.

Tous les essais d'isolement des complexes à l'état solide ont jusqu'ici échoué, du fait que ces solutions acides s'oxydent très vite (sous l'action

probable des seuls protons) en conduisant régulièrement au picolate de vanadium (III).

2. Étude du système acide picolique-vanadium (III). — Les préparations des solutions de sel de vanadium trivalent peuvent s'effectuer de deux façons :

a. Oxydation de V(II) *par* V(IV) *dans les proportions stœchiométriques.* — Nous avons vérifié l'absence d'un complexe intermédiaire VOV signalé ([10]) et, dans tous les essais, seule l'espèce présente a été l'ion V^{3+}. Cette réaction se produit au cours de la réduction électrolytique précédemment décrite de V(IV) en V(II) sur cathode de mercure; le processus de réduction faisant intervenir deux électrons, on forme, au niveau de la cathode V^{2+}, qui est immédiatement réoxydé en V^{3+} par les ions VO^{2+} en excès au début de l'électrolyse. Lorsque tout le vanadium tétravalent a été réduit, la couleur verte indique bien l'existence de l'espèce V^{3+}. Enfin, l'électrolyse se poursuivant, V^{3+} est réduit en V^{2+} et la solution vire au violet. Ces étapes ont pu être vérifiées par le tracé de polarogrammes aux différents stades de l'électrolyse.

Cette première méthode a l'inconvénient de conduire à du vanadium (III), en présence d'anion SO_4^{2-} qui le complexe notablement. Pour des déterminations de constantes de stabilité il est préférable d'opérer en présence d'ions Cl^- en mettant en œuvre le mode de préparation suivant :

b. Réduction électrolytique d'une suspension de V_2O_5 *dans* HCl *concentré sur cathode de platine platiné dans une cellule dérivée de la précédente.* — La réduction conduit directement au stade V^{3+} et un peu de V^{2+} qu'on peut éliminer simplement en laissant la cathode dans la solution : l'oxydation de V^{2+} par les protons est alors catalysée. La solution est ensuite évaporée à sec au dessiccateur et les cristaux obtenus sont purifiés après dissolution dans HCl 12 M par précipitation de VCl_3, $6H_2O$ au moyen de HCl anhydre à — 10°C environ. Un séchage prolongé sur baryte conduit au produit pur.

Les dosages de vanadium (III) et d'acidité libre sont conduits de la même façon que pour le vanadium (II).

Nous avons vérifié qualitativement par spectrophotométrie que les ions sulfate complexent V(III) en provoquant un déplacement notable du spectre de V(III) (dès que la proportion des ions SO_4^{--} devient 20 fois plus élevée que celle des ions V^{3+}). Au contraire, on observe seulement un léger déplacement du spectre en milieu ions Cl^- lorsque ceux-ci atteignent 120 fois la quantité d'ions V^{3+}. La solution sulfurique est verte tandis que la solution chlorhydrique est bleue. L'ion ClO_4^- non complexant oxyde lui aussi V^{3+} mais plus lentement que V^{2+}.

En présence d'acide picolique, l'ion V^{3+} donne un chélate rouge brique dont l'absorption spectrale se déplace lorsque le pH dépasse 4 (355 mμ à pH 2,5; 365 à pH 5; 380 à pH 10). Les spectres du picolate de V^{3+} et de V^{2+} (VL_3^-) présentent un point isosbestique à 395 mμ.

Nous avons pu vérifier, en outre, que les picolates de V(III), préparés par oxydation des picolates de V(II) ou bien par mélange de sel de V(III) et de coordinat, étaient identiques.

Les titrages par la soude des mélanges, selon la méthode de Chaberek, révèlent l'existence d'un composé VL_2^- quel que soit le mode de préparation. En milieu alcalin, il apparaît un complexe hydroxylé non encore identifié, dont l'étude plus détaillée est en cours.

Les solutions de picolate de V^{3+} laissent déposer facilement au bout de quelques jours un produit solide rouge brique qui comporte deux fractions : l'une bien cristallisée est difficilement soluble dans l'eau; l'autre plus amorphe est facilement soluble. Ces deux variétés ne diffèrent que par leur point de fusion (282° pour la fraction insoluble et 272° pour la fraction soluble). Les deux produits soumis à une microanalyse correspondent à la formule VL_3 ou VL_3, H_2O, la précision des résultats ne permettant pas d'être plus affirmatif. Par contre l'analyse thermogravimétrique des deux fractions permet de conclure de façon certaine à la même formule VL_3, H_2O pour les deux produits, la molécule d'eau étant éliminée à 60°C. Le résidu final obtenu à 900°C est du V_2O_5 identifié par son spectre diffraction X.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) M. Pâris et J.-C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 800.

(2) H. Commerson, M. Pâris et J.-C. Merlin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2772.

(3) M. Pâris, *Thèse*, Lyon, 1963.

(4) H. J. Seifert et B. Gerstenberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 315, 1962, p. 56.

(5) G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie analytique*, Masson, Paris, 1961, p. 964.

(6) S. Chaberek et A. Martell, *Organic Sequestring Agents*, John Wiley et Sons, New York, 1963, p. 38.

(7) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.

(8) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

(9) G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955, p. 34.

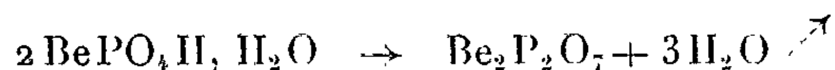
(10) T. W. Newton et F. B. Baker, *Inorg. Chem.*, 3, n° 4, 1964, p. 569; *J. phys. Chem.*, 68, n° 2, 1964, p. 228.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences de Lyon*, 1, *rue Raulin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence des cations basiques* $BeOH^+$ *et* Be_2O^{2+} *dans des phosphates de glucinium bien cristallisés et de composition définie.*
Note (*) de M. **Pierre Silber** et Mlle **Sylvie Jaulmes**, transmise par M. Georges Champetier.

Le phosphate monoacide hydraté $BePO_4H, H_2O$ doit plutôt être considéré comme un orthophosphate diacide du cation $BeOH^+$. La thermolyse de ce sel est discutée. Radiocristallographie et spectrographie infrarouge révèlent de plus que des deux variétés cristallines connues du pyrophosphate $Be_2P_2O_7$, une seule est un véritable pyrophosphate, l'autre peut être un métaphosphate du type $Be_2O(PO_3)_2$.

On sait que la pyrolyse des orthophosphates monoacides donne des pyrophosphates neutres. C'est ainsi qu'on a pris pour de l'orthophosphate monoacide de glucinium hydraté une combinaison de cet élément, amorphe ([1]) ou cristallisée ([2]), dont le résidu de pyrolyse possède la composition centésimale du pyrophosphate $Be_2P_2O_7$. La réaction de pyrolyse de la combinaison cristallisée peut effectivement s'écrire :



$$2\,BePO_4H,\,H_2O \rightarrow Be_2P_2O_7 + 3\,H_2O \nearrow$$

Si le composé mis en œuvre était un orthophosphate monoacide, il devrait être hydraté à une molécule d'eau. Or, toute une série d'indices amène à penser que le composé en question ne renferme pas d'eau moléculaire relativement libre :

1° Les cristaux sont inertes aux réactifs de K. Fischer. Ces réactifs décèlent généralement la présence d'eau libre, même s'ils ne permettent pas la détermination du degré d'hydratation d'un sel, en particulier lorsque ce dernier y est insoluble comme c'est le cas ici.

2° A la température du laboratoire, les cristaux sont stables sous vide et en présence d'anhydride phosphorique.

3° Les courbes thermogravimétriques ne mettent pas en évidence la formation d'un sel anhydre de formule $BePO_4H$, même avec des vitesses de chauffe de l'ordre de 10°C/h.

4° Au cours de la thermolyse, l'analyse radiocristallographique ne décèle aucune phase cristalline autre que le produit mis en œuvre et le résidu de calcination.

La distinction entre eau moléculaire et eau de constitution suggérée par la formule utilisée jusqu'ici — $BePO_4H, H_2O$ — nous semble donc arbitraire.

La spectrographie infrarouge, méthode du disque de bromure de potassium, nous a amenés à la conclusion qu'une formule possible pour le composé considéré est la suivante : $(BeOH)(PO_4H_2)$; elle correspond à la même composition centésimale que $BePO_4H, H_2O$ et elle renferme au toral la même proportion d'eau libérable par pyrolyse. Voici nos constatations.

1° Dans la région comprise entre 1400 et 400 cm^{-1} où se situent les vibrations caractéristiques des phosphates, le spectre infrarouge de notre produit s'interprète comme étant celui d'un orthophosphate acide, sans qu'il soit possible de distinguer, dans l'état actuel de nos connaissances, entre sel monoacide et sel diacide.

2° Notre produit possède deux bandes rapprochées, respectivement à 3 350 et à 3 180 cm^{-1}, dans la région du spectre où les groupements OH des hydroxydes manifestent leurs bandes caractéristiques.

3° Il se trouve que l'hydroxyde $Be(OH)_2$ et la hambergite $Be(BeOH)BO_3$ possèdent chacun deux bandes comparables à celles du phosphate étudié (tableau I).

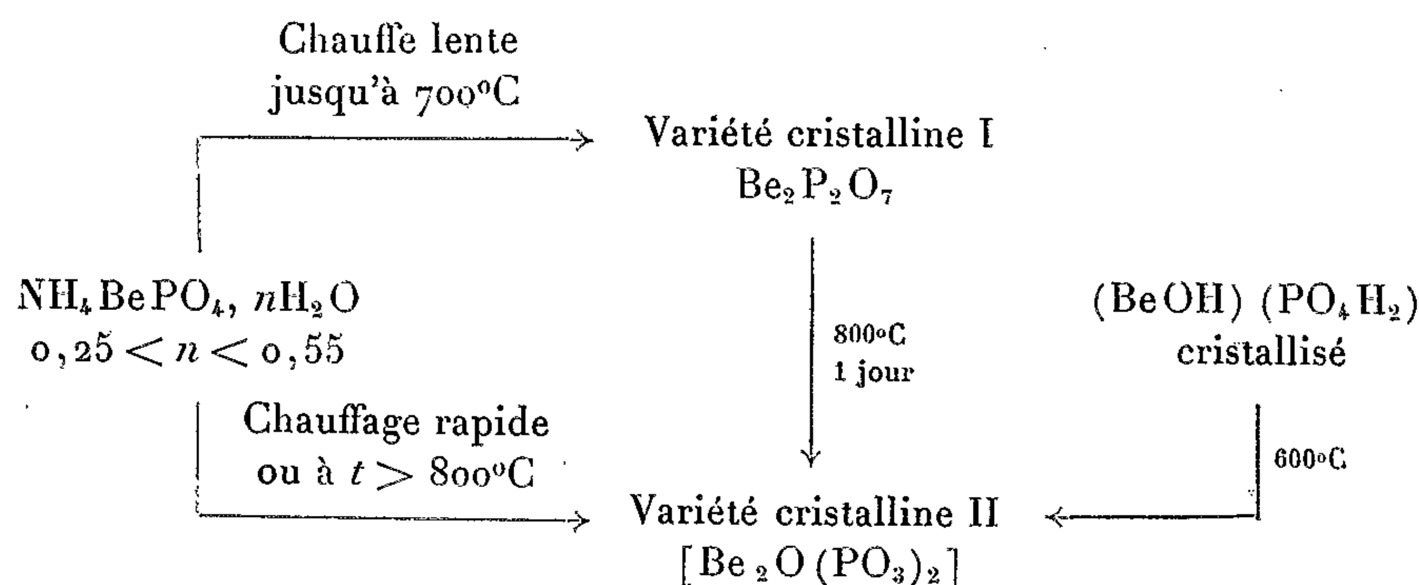
TABLEAU I.

Phosphate étudié	3 350	et	3 180 cm^{-1}
Hydroxyde $Be(OH)_2$	3 570		3 480 »
Hambergite $Be(BeOH)BO_3$	3 480		3 410 »

Or, les structures de l'hydroxyde de glucinium [3] et de la hambergite [4], qui ne renferment pas d'eau moléculaire, sont connues : des cations glucinium et des anions OH s'y trouvent suffisamment rapprochés pour qu'une liaison Be-OH puisse être envisagée, ce qui justifie en particulier la formule de la hambergite. Les données du tableau I donnent à penser qu'une situation analogue doit prévaloir dans notre phosphate. Ce dernier renferme des groupements OH; il peut donc être considéré comme un orthophosphate diacide du cation basique $BeOH^+$ dans lequel toute l'eau libérée par pyrolyse est de l'eau de constitution. Nous reviendrons sur cette pyrolyse plus loin.

En fait, nous avons procédé à une étude thermogravimétrique et radiocristallographique systématique du phosphate cristallisé $(BeOH)(PO_4H_2)$ et du phosphate double NH_4BePO_4, nH_2O. Dans tous les cas, la composition centésimale des résidus est celle d'un pyrophosphate de glucinium. Suivant la loi de chauffe, et suivant la nature du produit mis en œuvre, deux variétés cristallines peuvent être recueillies, I et II déjà signalées par Boullé [1]. Le tableau II schématise les conditions expérimentales des réactions étudiées.

TABLEAU II.

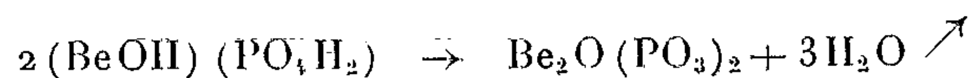


La spectrographie infrarouge révèle que les deux variétés cristallines I et II, qui ont même composition centésimale, sont de nature moléculaire distincte. Le tableau III rassemble les bandes attribuables selon Corbridge (5) à des liaisons entre phosphore et oxygène dans chacune des deux variétés cristallines. Le spectre de la variété I est constitué des bandes caractéristiques de l'anion $P_2O_7^{4-}$; il s'agit donc bien du pyrophosphate $Be_2P_2O_7$. Par contre, l'ensemble des bandes de la variété II se présente comme celui donné généralement par des tri ou des tétramétaphosphates. On y remarque, entre autres, l'absence de la bande 875 cm^{-1} caractéristique du pont P-O-P de l'anion pyrophosphorique, et la présence d'une seule bande dans la région comprise entre 480 et 580 cm^{-1} où les pyrophosphates en possèdent deux.

TABLEAU III.

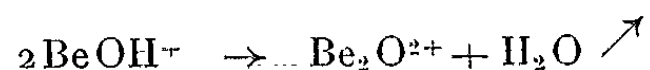
Variété cristalline I $Be_2P_2O_7$. Type de vibration.		Variété cristalline II $[Be_2O(PO_3)_2]$ Type de vibration.	
PO	1 075 cm^{-1}	PO	1 285 cm^{-1}
PO	980 »	PO_2	1 150 »
POP	875 »	PO	1 090 »
POP	725 »	PO	1 010 »
PO	570 »	POP	780 »
PO	500 »	POP	725 »
		PO	520 »

Une hypothèse simple revient alors à envisager, pour la variété cristalline II, la formule d'un métaphosphate basique du glucinium de composition centésimale identique à celle du pyrophosphate : $Be_2O(PO_3)_2$ (compte non tenu de l'état d'agrégation de la partie anionique). Cette hypothèse est attrayante parce qu'elle permet de rendre compte au mieux, nous semble-t-il, de l'ensemble des données spectrographiques mentionnées plus haut et de la pyrolyse de l'espèce cristalline (BeOH)(PO_4H_2). En effet, cette pyrolyse fournit systématiquement la variété cristalline II selon :



$$2(BeOH)(PO_4H_2) \rightarrow Be_2O(PO_3)_2 + 3H_2O \nearrow$$

et surtout, elle est terminée à 600°C, température bien inférieure à celle où se produit la transformation de la variété I à la variété II, température aussi à laquelle le phosphate ammoniacoglucinien ne donne que la variété I ou $Be_2P_2O_7$. Ces faits s'interprètent en admettant l'existence, dans le composé soumis à la pyrolyse, de groupements particuliers d'atomes favorables à la formation de la variété II qui n'est sûrement pas un pyrophosphate, mais qui peut être un métaphosphate. Si l'on considère d'une part les anions d'autre part les cations du composé (BeOH)(PO_4H_2) pyrolysé, il semble normal que les anions orthophosphoriques diacides se condensent en anions métaphosphoriques. Il faut alors que les cations $BeOH^+$ se condensent de leur côté, par exemple selon :



$$2BeOH^+ \rightarrow Be_2O^{2+} + H_2O \nearrow$$

Un tel processus est comparable à celui auquel on fait appel pour rendre compte des propriétés des solutions aqueuses des sels de glucinium dont on sait que l'hydrolyse est fort complexe. Les cations basiques y semblent plus ou moins condensés; l'espèce la plus simple dont l'intervention ait été envisagée est Be_2O^{2+}.

En ce qui nous concerne, nous ne disposons d'aucun critère physico-chimique immédiat sur l'existence, dans la variété cristalline II de nos produits de pyrolyse, de cations individualisés tels que Be_2O^{2+}. D'ailleurs, nous pensons qu'on ne saurait se prononcer sur ce point avant que la structure de la variété en question ait été bien établie. Toutefois, un dernier argument mérite d'être invoqué à ce sujet.

Du fait de l'effet conjugué de la charge et du rayon du cation glucinium, l'action polarisatrice de ce cation est particulièrement forte. On considère ainsi cette action comme un facteur dominant de la relative fragilité thermique du sulfate de glucinium dans lequel le cation déforme l'anion sulfate avec relâchement de liaisons S—O et ébauche concomitante de liaisons Be—O [6]. A notre avis, l'anion $P_2O_7^{4-}$ est sensible lui aussi à cette action. Il s'ensuit que l'existence d'un métaphosphate du type $Be_2O(PO_3)_2$, de même composition centésimale que le pyrophosphate $Be_2P_2O_7$, est plausible.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) BOULLÉ et SALLIER-DUPIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2984; 254, 1962, p. 122.
(2) SILBER et JAULMES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4034.
(3) SEITZ, RŒSSLER et SCHUBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 259, 1949, p. 94.
(4) ZACHARIASEN, PLETTINGER et MAREZIO, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1144.
(5) CORBRIDGE, *J. appl. Chem.*, 6, 1956, p. 456.
(6) HEERDT et GOUBEAU, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 255, 1948, p. 309.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'adénosine* ^{14}C-8. *Formation simultanée des deux nucléosides anomères α et β par la méthode de fusion.* Note (*) de MM. **Louis Pichat**, **Philippe Dufay** et **Yves Lamorre**, transmise par M. Marcel Delépine.

La fusion sous vide, à 180°C, du mélange de N_6-acétyladénine ^{14}C-8 et de tétra-O-acétyl ribofuranose, en présence d'acide *p*-toluènesulfonique, conduit, après désacétylation aux deux anomères 9-α-D-ribofuranosyladénine ^{14}C-8 (42 %) et 9-β-D-ribofuranosyladénine ^{14}C-8 (58 %) avec un rendement global de 60 %. Les anomères ont été séparés facilement sur une colonne de résine échangeuse Dowex 1 forme acétate.

Les nucléosides marqués par le ^{14}C ou ^{3}H sont utiles en biologie moléculaire; d'où notre intérêt pour la préparation de l'un d'eux : l'adénosine ^{14}C-8. La condensation classique ([1]) du chlorure de triacétylribofuranosyle sur le sel de mercure de la N-acétyladénine nous a semblé peu commode sur produits radioactifs. La nouvelle synthèse de purine nucléosides par la méthode de fusion ([2]) nous a paru plus avantageuse. Elle consiste en la fusion de purines avec le tétra-O-acétyl D-ribofuranose en présence de divers catalyseurs acides : acide *p*-toluènesulfonique (P. T. S.), Cl_2Zn, etc. ([3]). Après désacétylation, on a pu mettre en évidence jusqu'à présent, la formation unique de l'anomère naturel β. Cependant, une communication récente ([4]) rapporte la formation simultanée des nucléosides anomères α et β lors de la fusion entre le tétra-O-acétyl D-xylose et la nonanamido-6 purine ou la nonanamido-6 aza-8 purine en présence de P. T. S. Par ailleurs, la formation des anomères α et β a été démontrée lors de la préparation ([5]) par cette méthode de 2-désoxyribonucléosides. On a expliqué ([4]) qu'avec le tétra-O-acétyl D-ribofuranose, seul l'anomère β se forme, car l'approche par la purine au-dessus du plan du noyau du sucre est stériquement favorisée.

Nous avons constaté que la fusion de N_6-acétyladénine ^{14}C-8 (2,5 mMoles) et de tétra-O-acétyl D-ribose (2,7 m Moles) (F 80-83°C, $(\alpha)_D - 14°9$, $c = 5\ \%$ CH_3OH), en présence de 50 mg de P. T. S., sous vide (10 mm de mercure), à 180°C, suivie de désacétylation par le méthanol ammoniacal ([12]), pendant 48 h à 0 + 5°C, fournit deux adénosines, à côté d'adénine n'ayant pas réagi. En effet, la chromatographie sur papier Whatman n° 1 (solvant $HNaCO_3$, solution aqueuse à 20 %) du produit brut montre l'asymétrie ou même le dédoublement du pic prévu au R_f 0,58 de l'adénosine naturelle (β).

Du mélange réactionnel on sépare l'adénine non combinée et les deux adénosines selon la méthode de Cohn ([6]) à l'aide d'une colonne de résine Dowex 1 forme acétate (∅ = 25 mm, h = 140 mm) tamponnée à pH 11 par $NH_4CH_3CO_3$, 0,01 N. L'élution est obtenue par acidification

très progressive par HCH_3CO_2 (0,01 N) de la solution tampon initiale. Dans ces conditions, les adénosines apparaissent après percolation de respectivement 1500 et 2100 ml et l'adénine, 4500 ml. Les trois fractions obtenues sont filtrées séparément sur une colonne de résine échangeuse carboxylique forme H^+; après lavage à l'eau jusqu'à neutralité et élution par NH_4OH N, chaque produit se présente d'emblée, cristallisé à un degré de pureté supérieur à 95 %. Par pesée et par mesure de la radioactivité, on aboutit au bilan moyen suivant :

Fraction A : Adénine 35 %; Fraction B : β-adénosine 35 %; Fraction C : α-adénosine 25 %; Impuretés (acétyl + diacétyladénine 5 %). Chacune des trois fractions analysées par chromatographie sur papier Whatman n° 1 a donné les R_F suivants :

Solvant.	R_f. A.	B.	C.
$(NH_4)_2CO_3$, 20 % eau	0,40	0,58	0,62
Eau 20/$CH_3COC_2H_5$ 30/$t-C_4H_9OH$,O/NH_4OH concentré 10	0,40	0,64	0,60
$n-C_4H_9OH$ 86/eau 14	-	0,20	0,17

La fraction A correspond à l'adénine comme le montrent les spectres d'absorption ultraviolet et infrarouge.

La fraction B correspond à la 9-β-D-ribofuranosyladenine, F 232-233°C; $[\alpha]_D$ − 60°,5 (c = 0,7 % eau); spectre ultraviolet, λ_{max} 260 mμ, HCl 0,1 N (ε = 14 200); λ_{max} 260 mμ, NaOH 0,1 N) (ε = 14 300). Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature. Après recristallisation dans l'eau et séchage à 110°C sous vide, le spectre infrarouge est rigoureusement superposable à celui d'un échantillon commercial.

La fraction C : F 200-202°C; $[\alpha]_D$ + 23°5 (c = 0,65 % eau); spectre ultraviolet λ_{max} 257 mμ, HCl 0,1 N; λ_{max} 259 mμ, NaOH 0,1 N (ε = 14 400).

Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées par [7] pour la 9-α-D-ribofuranosyladénine (F 201°C; $[\alpha]_D$ + 24°).

Le spectre infrarouge (pastille KBr) diffère légèrement de celui de la β-adénosine. L'α-adénosine est plus sensible aux traces d'acide que l'anomère β.

Les constantes trouvées ci-dessus pour les fractions B et C permettent d'écarter les 3 et 7-α et β-D-ribofuranosyladénines déjà décrites [[8], [9]] :

F.	λ_{max}.	ε_{max}.	Solvant.	$[\alpha]_D$.
3-β-D-ribofuranosyladénine 210-211	277 mμ	10 900	H_2O	−30°;
	274	13 900	HCl, 0,1 N	c = 2,95/H_2O
7-α-D-ribofuranosyladénine 220-222	273 mμ	13 300	HCl, 0,1 N	°;
	271	9 900	NaOH, 0,1 N	c = 0,397/H_2O
7-β-D-ribofuranosyladénine 246	272 mμ	13 600	HCl, 0,1 N	−84°9;
	270	8 800	NaOH, 0,1 N	c = 0,351/H_2O

Les maximums d'absorption untraviolette à 257 et à 259 mμ respectivement en milieu acide et alcalin sont, en effet caractéristiques de l'attachement du sucre à la position 9 de l'adénine.

Une preuve supplémentaire de la relation anomérique des fractions B et C est fournie par traitement de chacune d'elles selon (7) : oxydation par HIO_4, réduction par BH_4Na des dialdéhydes intermédiaires et mesure des pouvoirs rotatoires.

Fractions.	$[\alpha]_D$ (°C). Initial.	Après traitement.	Selon (7).
B	—60,5	+66,5	+66
C	—23,5	—66,5	—66
	(C = 0,65 h/100 g/eau)	(C = 0,6/100 g/eau)	

La proportion respective des deux anomères formés varie légèrement d'un essai à l'autre, mais dépend principalement des précautions apportées à leur isolement. Dans les expériences rapportées ici nous avons utilisé, soit la N_6 acétyladénine (F 280°C) pure, soit le mélange N_6—N_9 de monoacétyladénine et diacétyladénine (F 150-170°C) provenant de l'évaporation de l'anhydride acétique réactionnel (10). Dans les deux cas, nous avons obtenu la formation des deux adénosines anomères.

En pratique, dans la préparation radioactive, la monoacétyladénine n'a pas été purifiée. C'est le mélange qui a été utilisé. Le radiochromatogramme sur papier Whatman n° 1 (solvant $CHCl_3$, C_2H_5OH, eau : 30 : 60 : 10 vol/vol), R_f 0,93 et 0,72, C_4H_9OH, HCH_3CO_2, eau 4 : 1 : 4 vol/vol), R_f 0,92 et 0,72 a montré que ce mélange contient 15 % de N_6-N_9 diacétyladénine.

Les résultats ci-dessus suggèrent que le mécanisme de la méthode de fusion est différent de celui de la condensation d'un chlorure de polyacylfuranosyle avec le sel de mercure d'une base purine. Dans cette dernière, un orthoester intermédiaire est probable (11), et le nucléoside fourni a une configuration *trans* en C_1 — C_2 du sucre quelle que soit, à l'origine, la configuration de ce sucre en C_1 — C_2.

M. Buzas, (de la Faculté des Sciences à Orsay) a mis à notre disposition un polarimètre électronique.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) J. Davoll et B. A. Lowy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1650.

(2) T. Shimadate, Y. Ishido et T. Sato, *Nippon Kagaku Zasshi*, 82, 1961, p. 938; *Chem. Abst.*, 57, 1962, p. 15216.

(3) T. Shimadate, *Nippon Kagaku Zasshi*, 82, 1961, p. 1268; *Chem. Abst.*, 57, 1962, p. 16727.

(4) W. W. Lee, A. P. Martinez, G. L. Long et L. Goodman, *Chemistry and Industry*, 1963, p. 2007.

(5) M. J. Robbins, W. A. Bowles et R. K. Robbins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1253.

(6) W. E. Cohn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1471.

(7) R. S. WRIGHT, G. M. TENER et H. G. KHORANA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2004.

(8) N. J. LÉONARD et R. A. LAURSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2026.

(9) J. A. MONTGOMERY et M. H. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2672.

(10) L. BIRKORFER, *Ber.*, 76, 1943, p. 769.

(11) R. B. BAKER, in *Ciba Foundation Symposium on the Chemistry and Biology of the Purines*, J. A. Churchill Ltd., Londres, 1957, p. 120.

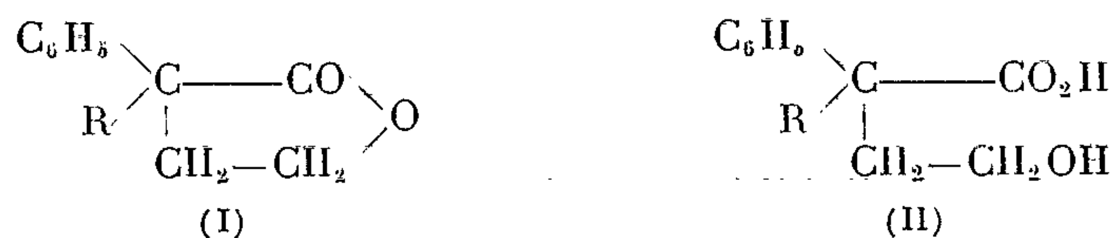
(12) E. FISCHER et M. BERGMANN, *Ber.*, 50, 1917, p. 1047.

(*Section des Molécules marquées,*
C. E. N., Saclay, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides γ-alcools ou de γ-olides α-phénylés α-substitués.* Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mlle **Monique Le Gall**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'utilisation de l'ester benzoïque du bromoéthanol comme agent de synthèse permet la préparation, avec des rendements acceptables, d'acides γ-alcools ou de γ-olides α-phénylés α-substitués.

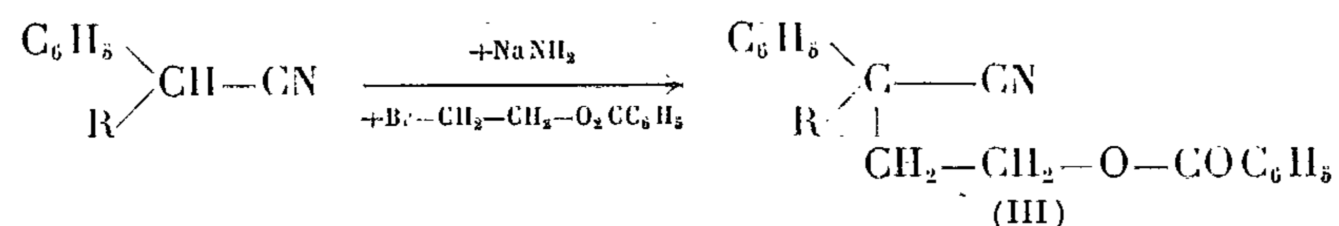
La condensation du bromoéthanol ou du chloroéthanol, sur les dérivés sodés des phénylacétonitriles substitués, permet la préparation de γ-olides α, α-disubstitués du type (I) ainsi que des acides-alcools correspondants (II)



C'est ainsi que le diphénylacétonitrile sodé (cas où $R = C_6H_5$) condensé en milieu benzénique avec le chloroéthanol conduit bien au nitrile-alcool attendu : $(C_6H_5)_2C(CN)—CH_2—CH_2OH$ ou $C_{16}H_{15}ON$, $É_2$ 192°, aisément saponifiable en l'olide (I) ou l'acide-alcool (II) correspondants, d'ailleurs déjà connus ([1]). Mais le rendement de la condensation principale est faible et ne dépasse généralement pas 20 %.

Cependant les rendements sont nettement améliorés si l'on bloque auparavant dans le bromo- ou le chloro-éthanol la fonction alcool par le chlorure de benzoyle et en utilisant par conséquent comme agent de synthèse véritable l'ester benzoïque de la bromhydrine du glycol : $Br—CH_2—CH_2—OCOC_6H_5$. Par contre, l'utilisation de l'ester acétique de cette même bromhydrine ne s'est pas montré efficace, du moins d'emblée, et nous n'avons pas poursuivi nos essais dans ce sens.

Les phénylacétonitriles substitués de départ : $\begin{matrix}C_6H_5\\R\end{matrix}\!\!>CH—CN$ ont été préparés suivant le procédé classique : condensation de l'halogénure d'alcoyle choisi sur le cyanure de benzyle sodé préalablement, en milieu éthéré, par $NaNH_2$ [(2), (3)]. Puis l'acétonitrile disubstitué ainsi obtenu est sodé à nouveau par $NaNH_2$, mais en milieu benzénique cette fois, et l'ester benzoïque du bromoéthanol est alors ajouté en léger excès. L'addition de quelques centimètres cubes de DMF permet d'améliorer la condensation qui conduit ainsi à un nitrile-benzoate du type (III) :



Les nitriles-benzoates, qui ont été ainsi préparés, et le rendement avec lequel ils ont été obtenus (calculé par rapport à l'acétonitrile de départ, compte non tenu de la matière première récupérée) sont indiqués dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I.

Nitriles-benzoates (III).

R.	Formule.	$É_1$ (°C).	F (°C).	Rdt (%).
C_6H_5	$C_{23}H_{19}O_2N$	–	66	35
$C_6H_5CH_2$	$C_{24}H_{21}O_2N$	–	78	47
C_6H_{11} (cyclohexyl)	$C_{23}H_{25}O_2N$	252-254	–	35
C_2H_5	$C_{19}H_{19}O_2N$	206-208	–	38
n-C_3H_7	$C_{20}H_{21}O_2N$	214-216	–	34
n-C_4H_9	$C_{21}H_{23}O_2N$	220-222	–	40

L'hydrolyse des nitriles-benzoates (II) par HBr à 66 % en milieu acétique, durant quelques heures, conduit aux γ-olides du type (I) avec de bons rendements de l'ordre de 60 à 80 %.

On trouvera dans le tableau II la liste des olides ainsi préparés. L'olide diphénylé était déjà connu et s'est montré identique par son point de fusion et ses autres propriétés à celui qui avait été précédemment obtenu par des méthodes tout à fait différentes, soit par l'un d'entre nous ([1]), soit dans d'autres laboratoires ([4]).

TABLEAU II.

γ-olides (I).

R.	Formule.	$É_2$ (°C).	F (°C).
C_6H_5	$C_{16}H_{14}O_2$	–	78-79 [([1]), ([4])]
$C_6H_5—CH_2$	$C_{17}H_{16}O_2$	–	76
C_6H_{11} (cyclohexyl)	$C_{16}H_{20}O_2$	–	66-67
C_2H_5	$C_{12}H_{14}O_2$	145-147	–
n-C_3H_7	$C_{13}H_{16}O_2$	153-154	–
n-C_4H_9	$C_{14}H_{18}O_2$	156-158	–

Une saponification par la soude hydroalcoolique de ces olides, suivie d'une acidification juste nécessaire, conduit avec un rendement quantitatif aux acides-alcools correspondants, dont on trouvera les points de fusion au tableau III.

TABLEAU III.

Acides γ-alcools (II).

R.	Formule.	F_{inst} (°C).
C_6H_5	$C_{16}H_{16}O_3$	179-180 ([1])
$C_6H_5—CH_2$	$C_{17}H_{18}O_3$	168-170
C_6H_{11} (cyclohexyl)	$C_{16}H_{22}O_3$	176
C_2H_5	$C_{12}H_{16}O_3$	126-128
n-C_3H_7	$C_{13}H_{18}O_3$	162-164
n-C_4H_9	$C_{14}H_{20}O_3$	160-162

Ces acides-alcools, tous bien cristallisés et qui se recristallisent au mieux dans le mélange éther et éther de pétrole, ne sont pas très stables. Ils se lactonisent lentement, à la longue, à température ordinaire, en particulier pour $R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9 ou C_6H_{11}. Leurs points de fusion sont d'ailleurs difficiles à observer en raison de la lactonisation sous l'action de la chaleur. Nous poursuivons actuellement l'étude de leurs propriétés ainsi que celle de leurs dérivés immédiats.

(1) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 437.
(2) F. Bodroux et F. Taboury, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 531.
(3) A. Haller et E. Bauer, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 1581.
(4) J. A. Henburrow, J. Elks, B. A. Hems et K. N. Speyer, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 510.

(*Laboratoire de Chimie organique* A,
Faculté des Sciences de Rennes, quai Dujardin.)

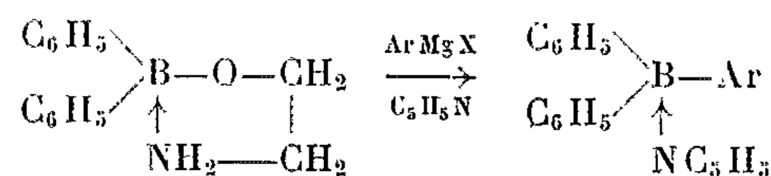
CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés alcéniques du bore.*
Note (*) de Mlle **Claude Trottier**, transmise par M. Georges Champetier.

Le diphényl-paraallylbenzène-bore-pyridine et le diphényl-paravinylbenzène-bore-pyridine ont été obtenus par action des organomagnésiens alcéniques sur l'ester d'éthanolamine de l'acide diphénylborinique.

De nombreux dérivés vinyliques des acides organoboriques tels que l'acide parabromostyrène boronique [(1), (2)], l'acide vinylboronique (3) et des dérivés allyliques du bore (4) ont déjà été décrits.

En revanche, les composés trisubstitués du bore ont été peu étudiés. Divers diphényl-alcynyl-borines ont été préparés par Soulié et Willemart (5).

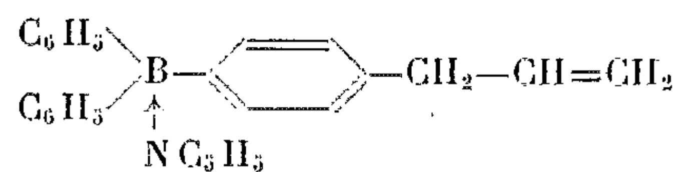
En vue d'obtenir ultérieurement des polymères ou des copolymères, nous avons été amenés à préparer et à identifier de nouveaux corps, présentant dans leur structure une double liaison. Ces composés sont obtenus à partir du diphényl-borinate d'aminoéthyle (5) :



1. *Diphényl-paraallylbenzène-bore-pyridine.* — A une molécule d'ester d'éthanolamine en solution dans le tétrahydrofuranne ont été ajoutées, à température ambiante et sous atmosphère d'azote, trois molécules du dérivé magnésien du parabromoallylbenzène en solution dans le tétrahydrofuranne. La réaction dure quelques heures, puis un excès de pyridine est ajouté au mélange afin de stabiliser le triarylbore.

Après évaporation des solvants, un produit blanc, souillé par une petite quantité d'une huile jaune, a été obtenu. Le produit brut est purifié par agitation avec le méthanol.

Les cristaux blancs obtenus présentent les caractéristiques analytiques du diphényl-allylbenzène-bore-pyridine :

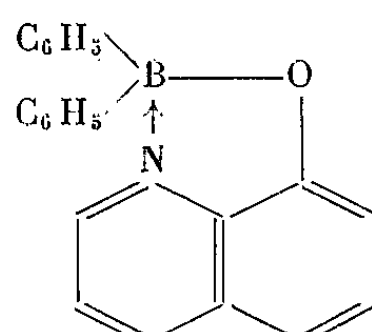


Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	N %.	B %.	Masse moléculaire (cryoscopie dans le benzène).
Théorique	86,43	6,69	3,87	2,99	361,28
Trouvé	86,54	6,99	3,21	3,04	359
	–	6,65	3,40	2,93	353

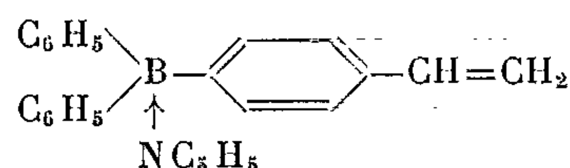
Il fond avec décomposition vers 120-130°. Rdt 80 %. Il est soluble dans l'acétone, le tétrahydrofuranne, le benzène, le tétrachlorure de carbone, l'éther; légèrement soluble dans les alcools et insoluble dans l'éther de pétrole.

La fraction huileuse, soluble dans le méthanol contient de l'acide diphénylborinique complexable par l'hydroxy-8-quinoléine ([6]), pour donner des cristaux jaunes, présentant une fluorescence verte, intense en solution, dont le point de fusion est 205°. Ils répondent à la formule :



2. *Diphényl-paravinylbenzène-bore-pyridine.* — Ce composé a été obtenu de la même manière que ci-dessus, par action du dérivé magnésien du parabromostyrène sur l'ester d'éthanolamine de l'acide diphénylborinique. Il se présente sous forme d'un solide blanc, purifié par précipitation des impuretés à l'hexane à partir de la solution benzénique.

Les cristaux blancs obtenus présentent les caractéristiques analytiques du diphényl-paravinyl-bore-pyridine :



Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	N %.	B %.
Théorique	86,46	6,38	4,03	3,11
Trouvé	86,62	6,40	3,79	3,10
	86,73	6,60	4,10	3,21

Sa très faible solubilité à froid dans le benzène n'a pas permis la cryoscopie.

Il fond avec décomposition à 100-120°. Il est soluble dans l'éther, le tétrahydrofuranne, l'acétone, légèrement soluble dans les alcools, le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole.

Les spectres infrarouges présentent les bandes d'absorption suivantes :

	$(C_6H_5)_2B(\leftarrow NC_5H_5)-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2$ (μ).	$(C_6H_5)_2B(\leftarrow NC_5H_5)-C_6H_4-CH=CH_2$ (μ).
Dérivés aromatiques monosubstitués	13,47	13,38
	14,23	14,20
Disubstitution en para	12,10	12,09
Double liaison vinylique	11,01	11,08
	10,11	10,10
$B-C_6H_5$	7,03	7
$-B(C_6H_5)_2$	7,97	7,95
Pyridine	6,28	6,31
	6,34	6,38
$-CH_2-$	3,49	–

On constate la disparition de la bande B—O à 7,55 μ trouvée dans l'ester l'éthanol amine de l'acide borinique.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) CAZES, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2019.
(2) KENTARO, HOFFMANN et THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 580.
(3) NORMANT et BRAUN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 828.
(4) TOPCHIEV, PAUSHKIN et PROKHOROVA, *Dok. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 129, 1959, p. 598-599.
(5) SOULIÉ et WILLEMART, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 727.
(6) J. E. DOUGLOUS, *J. Org. Chem.*, 20, 1961, p. 1312-1313.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la formation des peracides dérivant de l'acide phényl-2-dodécanoïque.* Note (*) de M. **Luong The Man**, transmise par M. Georges Champetier.

L'eau oxygénée à 85 % réagissant sur l'acide phényl-2-dodécanoïque en solution dans l'acide méthane sulfonique conduit, après 4 h à 30-35°, au peracide phényl-2-dodécanoïque; si le temps de réaction est prolongé jusqu'à 20 h on obtient alors un mélange de peracides : perundécanoïque et oxo-2-perdodécanoïque. Ce dernier est sans doute le produit de décomposition du peracide hydroperoxy-2-phényl-2-dodécanoïque.

La préparation des peracides aliphatiques supérieurs et des peracides aromatiques a été mise au point par Swern ([1]). Nous l'avons utilisée au cours de l'étude de l'acide cyclohexane percaboxylique ([2]).

L'eau oxygénée concentrée (85 %), en excès, réagissant sur l'acide phényl-2-dodécanoïque en solution dans l'acide méthane sulfonique, à la température 30-35°, conduit après 4 h d'agitation au peracide phényl-2-dodécanoïque avec un rendement de l'ordre de 90 %. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on a une poudre blanche ayant un point de fusion de 30-31°,5 et un indice de peroxyde de 53 000-54 000. L'indice de peroxyde théorique pour le peracide phényl-2-dodécanoïque est de 54800.

Le spectre infrarouge à l'état solide donne les bandes d'absorption suivantes : $\nu_{[OH]}$ 3 200 cm^{-1}; $\nu_{[C=O]}$ 1 745 cm^{-1}; $\nu_{[O-O]}$ 880 cm^{-1}, caractéristiques des peracides ([3]). En plus, nous avons les bandes d'absorption du groupe phényl de l'acide de départ : 1600, 1490, 755 et 695 cm^{-1}.

La fraction acide des produits de décomposition dans la cyclohexane à l'ébullition de ce peracide donne le même spectre infrarouge que l'acide de départ et un indice acide de 196 (indice acide théorique de l'acide phényl-2-dodécanoïque : 203).

Si l'action de l'eau oxygénée sur l'acide phényl-2-dodécanoïque est maintenue pendant 20-24 h, nous obtenons alors un produit qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, donne des cristaux blancs ayant un point de fusion de 42-44° et un indice de peroxyde de 70 000-71 000.

Le spectre infrarouge comporte bien des bandes d'absorption caractéristiques des peracides $\nu_{[OH]}$ 3 200 cm^{-1}; $\nu_{[C=O]}$ 1748 cm^{-1}; $\nu_{[O-O]}$ 800 cm^{-1}. Mais, par contre, il ne montre plus aucune bande caractéristique du cycle aromatique.

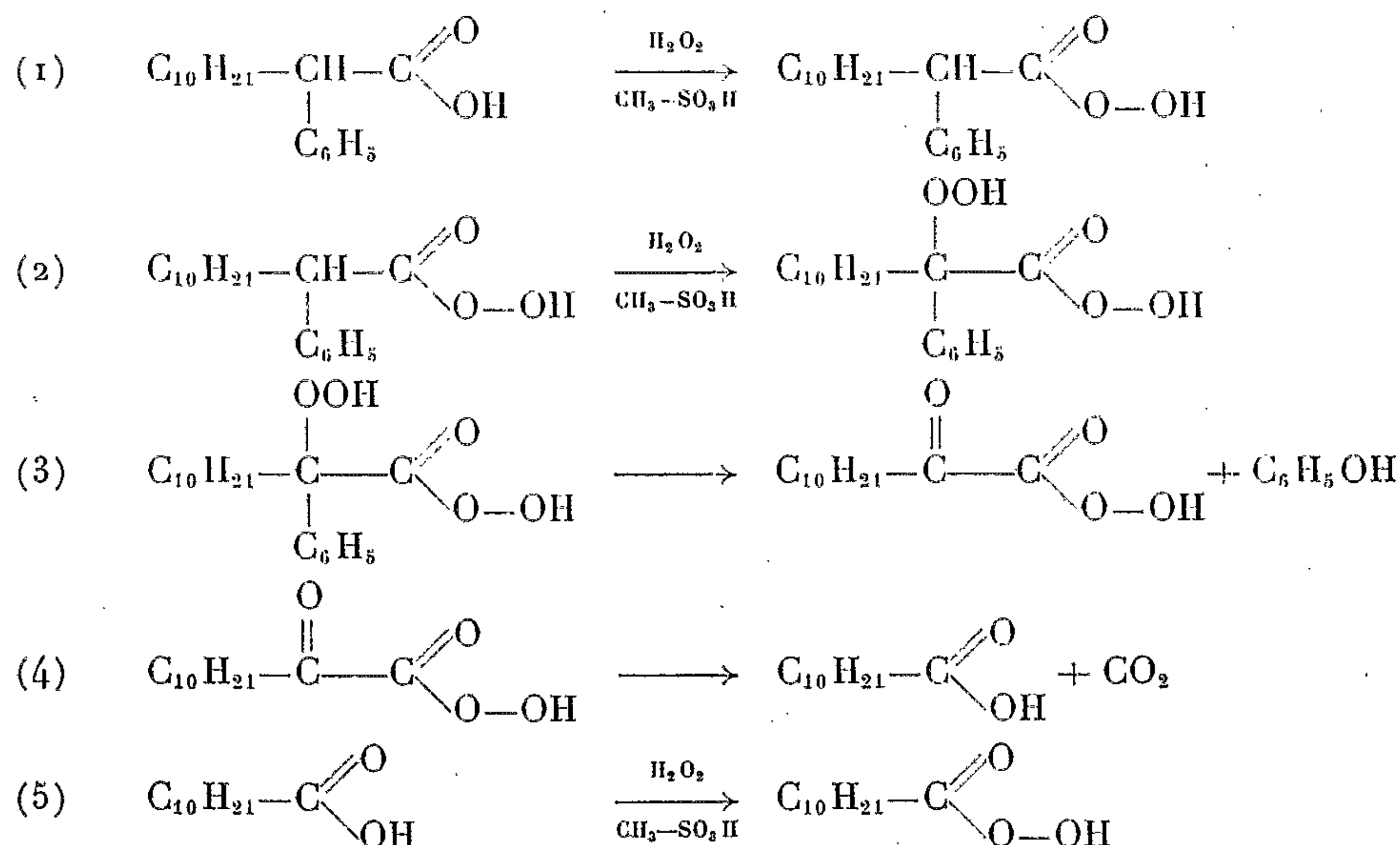
Ce dernier produit décomposé en solution dans le cyclohexane à l'ébullition [condition où normalement un peracide aliphatique se décarboxyle pour donner naissance à un alcool comportant un atome de carbone de de moins ([2]), ([4])] donne une décarboxylation de l'ordre de 55-65 % par la mesure de CO_2 dégagé. Mais le produit de décomposition contient néanmoins, essentiellement un constituant acide dont la chromatographie en phase gazeuse nous a révélé être l'acide undécanoïque à raison de 55-75 %

dans le mélange sur plusieurs essais. Une séparation acide-neutre nous a permis d'isoler ainsi effectivement l'acide undécanoïque (I_A, trouvé : 292; théorique : 300). Analyse chromatographique et spectre infrarouge. Dans la fraction neutre nous trouvons du décanol et une faible partie d'undécanoate de décyle.

Au cours de la préparation des peracides, nous avons également mesuré et identifié le gaz dégagé. Celui-ci se révèle être du gaz carbonique dans une proportion de 1,85-1,95 mol-g par molécule-gramme d'acide phényl-2-dodécanoïque de départ. Dans les mêmes conditions opératoires nous devons mettre plus de 8 h pour ajouter le phénol dans le mélange eau oxygénée et l'acide méthane sulfonique et nous recueillons 1,15-1,20 mol-g de gaz carbonique par molécule-gramme de phénol ajouté. Donc la décarboxylation donnée par les peracides est de l'ordre de 0,75 mol-g de gaz par molécule-gramme de peracide.

Le peracide undécanoïque a pour point de fusion 43-45° et indice de peroxyde : 78 700. Le mélange du peracide undecanoïque et du produit obtenu a un point de fusion de 41-44°. L'indice de peroxyde de l'acide oxo-2-perdodécanoïque est de 69 000.

Ces résultats nous amènent à penser que, dans le cas d'un temps de contact eau oxygénée-acide phényl-2-dodécanoïque de 4 h, nous obtenons bien le peracide correspondant; mais que si ce temps de réaction est prolongé jusqu'à 20-24 h le produit final est vraisemblablement un mélange de peracides : perundécanoïque et oxo-2-perdodécanoïque. Ce dernier provient du peracide hydroperoxy-2-phényl-2-dodécanoïque qui se décomposant au sein du milieu réactionnel, donnerait naissance au peracide oxo-2-dodécanoïque. Celui-ci, relativement instable, se décarboxyle en grande partie pour donner l'acide undécanoïque qui, sous l'action de l'eau oxygénée, se transforme en peracide correspondant suivant les réactions :



En décomposant le mélange de peracides dans le cyclohexane à l'ébullition, l'acide oxo-2-dodécanoïque se décompose suivant la réaction (4) pour donner une proportion relativement élevée d'acide undécanoïque et de CO_2.

Le phénol en présence d'eau oxygénée et de l'acide méthane sulfonique donnerait en plus du gaz carbonique des produits dihydroxylés ([5]). En effet, nous avons fait un entraînement à la vapeur d'eau de la solution aqueuse acide restant après l'extraction des peracides. Le produit, passé sur une colonne de carbonate de sodium pour éliminer les acides donne un spectre ultraviolet et un chromatogramme en phase gazeuse très voisin de ceux du pyrocatéchol.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) L. S. SILBERT, E. SIEGEL et D. SWERN, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1336.

(2) T. M. LUONG et D. LEFORT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 827.

(3) D. SWERN et L. S. SILBERT, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 851.

(4) D. LEFORT, C. PAQUOT et Mme J. SORBA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1385.

(5) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, VI, p. 732.

(*Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse du β-ionylidène-acétaldéhyde.* Note (*) de MM. **Joseph Redel**, **Jean Boch** et **Song-Yu Tchen** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'éthynyl-1-triméthyl-2.6.6-cyclohexène (I) est transformé en dérivé magnésien correspondant (II) et conduit par condensation avec l'acétal du β-cétobutyraldéhyde (III) à l'hydroxy-acétal C_{15} acétylénique (IV). Ce dernier est soit hydrogéné partiellement en présence de catalyseurs désactivés à base de nickel ou de palladium en hydroxy-acétal C_{15} éthylénique (*cis*) (V*a*), soit réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en hydroxy-acétal C_{15} éthylénique (*trans*) (V *b*). (V*a*) et (V*b*) conduisent, par l'hydrolyse chlorhydrique, au sein de l'acétone ou de méthyl-éthyl-cétone, au β-ionylidène-acétaldéhyde (VI).

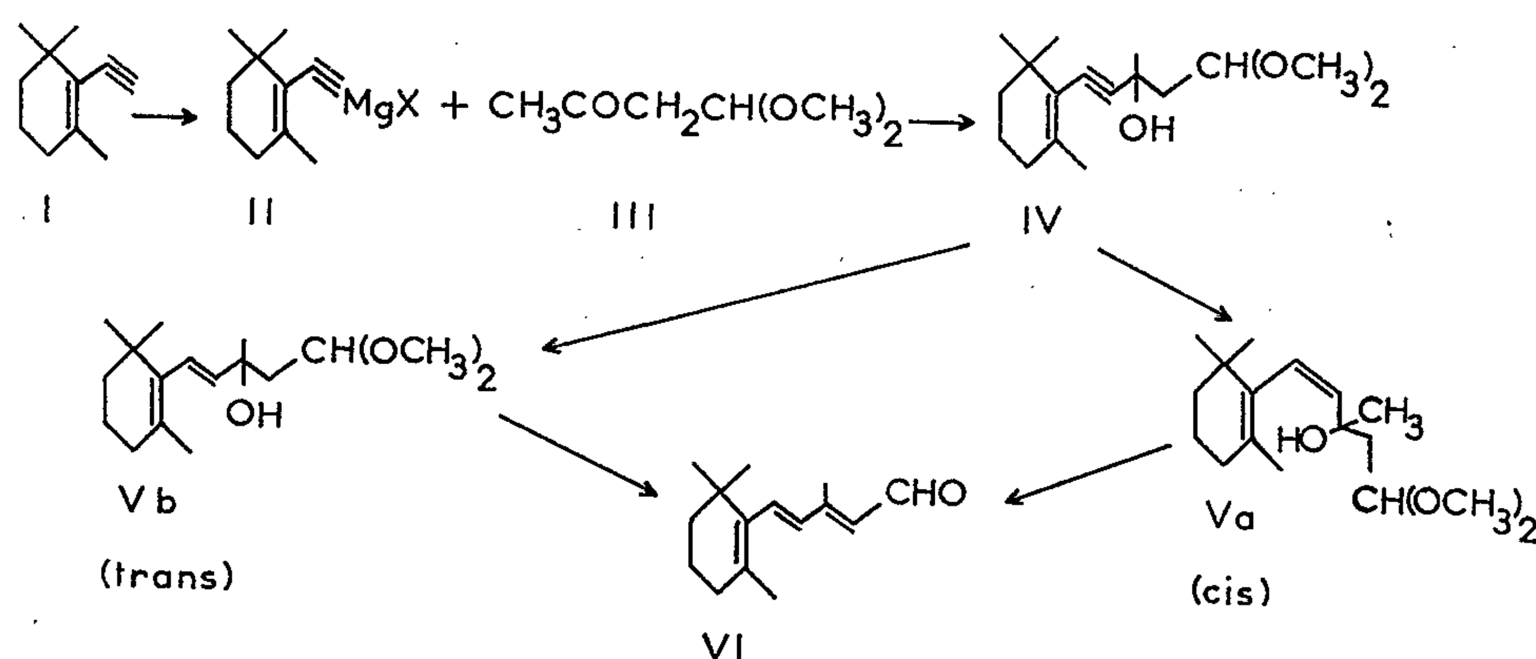
Le β-ionylidène-acétaldéhyde (VI) est un important intermédiaire en C_{15} dans la synthèse du rétinène et de la vitamine A [(2), (3), (4)]. On prépare habituellement (VI) à partir de la β-ionone qui est une substance d'un prix élevé et exposé à d'importantes fluctuations. Nous décrivons ici une nouvelle synthèse du β-ionylidène-acétaldéhyde qui évite l'emploi de la β-ionone en utilisant comme matière première de l'éthynyl-1-triméthyl-2.6.6-cyclohexène (I), obtenu à partir de la triméthyl-2.6.6-cyclohexanone par des méthodes connues [(5), (6)]. Il est à noter que la synthèse du β-ionylidène-acétaldéhyde, à partir de la triméthyl-2.6.6-cyclohexanone, a été tentée, sans succès, par Inhoffen et Erdmann (7).

Dans le premier stade de notre synthèse l'éthynyl-1-triméthyl-2.6.6-cyclohexène (I) est transformé en dérivé magnésien correspondant (II) et condensé avec l'acétal du β-cétobutyraldéhyde (III) en hydroxy-acétal C_{15} acétylénique (IV). La réduction partielle de la triple-liaison du (VI) peut être effectuée au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium dans le tétrahydrofuranne bouillant et conduit à l'hydroxy-acétal C_{15} éthylénique (V*b*) possédant la configuration *trans* attendue (8). Ce produit a déjà été préparé à partir de la β-ionone par une autre voie de synthèse (4). On peut aussi semi-hydrogéner la triple liaison de (IV) au moyen d'un catalyseur désactivé tel que le nickel Raney en présence de pipéridine, d'après Oroshnik (9), ou le charbon palladié additionné de quinoléine déjà appliqué à des réductions analogues (10). Il se forme, dans ces conditions, l'hydroxy-acétal C_{15} éthylénique (V*a*) de configuration *cis* prévue (8). La déshydratation et l'hydrolyse de l'hydroxy-acétal C_{15} *trans* (V*b*) par chauffage, en présence d'acide chlorhydrique, dans l'acétone ou la méthyl-éthyl-cétone, conduisent au β-ionylidène-acétaldéhyde (VI). Dans les mêmes conditions l'hydroxy-acétal C_{15} éthylénique (*cis*) (V*a*) se transforme aussi en (VI).

Hydroxy-acétal C_{15} *acétylénique* (IV). — 45 g d'éthynyl-1-triméthyl-2.6.6-cyclohexène (I) sont ajoutés lentement à température ambiante à un magnésien préparé de façon habituelle à partir de 9,9 g de magnésium et 45,5 g de bromure d'éthyle dans 145 ml de tétrahydrofuranne. Après 2 h

d'agitation à température ambiante, on ajoute 900 ml d'éther anhydre, refroidit par un bain d'eau glacée et ajoute lentement une solution de 54 g d'acétal diméthylique du β-cétobutyraldéhyde (III) dans 540 ml d'éther. L'agitation est poursuivie une nuit à température ambiante. On refroidit, décompose, extrait à l'éther et distille sous vide ($É_{0,05}$ 150°). On obtient 72 g d'une huile absorbant à 235 mμ ($É^{1\%}_{1\,cm}$ 483 dans l'isopropanol), n_D^{20} 1,494. Analyse : $C_{17}H_{28}O_3$, calculé %, C 72,85; H 10,00; trouvé %, C 73,12; H 9,89.

Hydroxy-acétal C_{15} *éthylénique (trans)* (V*b*). — 10 g d'hydroxyacétal C_{15} acétylénique (IV) en solution dans 60 ml de tétrahydrofuranne sont ajoutés, goutte à goutte, à 1 g d'hydrure d'aluminium lithium dans 50 ml de tétrahydrofuranne. Après 6 h de chauffage à reflux, on refroidit à 0°,



décompose et extrait à l'éther. Après distillation ($É_{0,1}$ 104-106°) on obtient 7,7 g d'un liquide incolore absorbant à 235 mμ ($É^{1\%}_{1\,cm}$ 203 dans l'isopropanol), n_D^{20} 1,484. Ce produit est identique à l'échantillon de (V*b*) obtenu à partir de la β-ionone [4].

Hydroxy-acétal C_{15} *éthylénique (cis)* (V*a*). — *a.* 9 g d'hydroxy-acétal C_{15} acétylénique (IV) en solution dans 45 ml d'éthanol sont hydrogénés à température ambiante en présence de 0,9 g de nickel Raney et de 0,045 ml de pipéridine. L'agitation est poursuivie jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse. Après l'isolement et distillation ($É_{0,1}$ 90-95°) on obtient 8,8 g d'un liquide incolore absorbant à 212 mμ ($É^{1\%}_{1\,cm}$ 154 dans l'isopropanol), n_D^{20} 1,486. Analyse : $C_{17}H_{30}O_3$, calculé %, C 72,29; H 10,70; OCH_3 22,00; trouvé %, C 72,48; H 10,47; OCH_3 21,84, 22,03.

b. 25 g d'hydroxy-acétal C_{15} acétylénique (IV) en solution dans 125 ml d'acétate d'éthyle sont hydrogénés en présence de 2,5 g de palladium sur charbon à 5 % et de 1,5 ml de quinoléine. Au bout de 4 h 30 mn l'absorption d'hydrogène s'arrête complètement. Après l'isolement on obtient 24,72 g d'un liquide incolore absorbant à 211 mμ ($É^{1\%}_{1\,cm}$ 182 dans l'isopropanol), n_D^{20} 1,486.

β-ionylidène acétaldéhyde (VI). — A 1 g d'hydroxy-acétal C_{15} *cis* (V*a*) en solution dans 7,5 ml de méthyl-éthyl-cétone on ajoute 0,26 ml d'acide chlorhydrique N et porte à reflux 30 mn. On refroidit et extrait à l'éther. On obtient 0,8 g d'huile, λ_{max} 285 mμ et 325 mμ, $É^{1\%}_{1cm}$ 460 et 517 (isopropanol). Ce produit est un mélange d'isomères identique (chromatographie en couche mince) à l'échantillon de (VI) obtenu de manière habituelle à partir de la β-ionone ([4]).

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de MM. Sandevoir, Conord et Mahé.

([2]) H. O. Huisman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 977.

([3]) C. D. Robeson, J. D. Cawley, L. Weisler, M. H. Stern, C. C. Edinger et A. J. Chechak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4111.

([4]) Brevet français n° 1. 243. 824 du 6 juillet 1959 (Société de Chimie organique et biologique).

([5]) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen et T. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1094.

([6]) M. Julia et C. Descoins, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1939.

([7]) *Ann. Chem.*, 598, 1956, p. 51.

([8]) R. A. Raphaël, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*, London, 1955, p. 22.

([9]) W. Oroshnik, G. Karmas et A. D. Mebane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 295.

([10]) O. Isler, W. Huber, A. Ronco et M. Kofler, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1911.

(*A. E. C. Société de Chimie organique et biologique, Commentry, Allier.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude en microscopie électronique de divers types géologiques de kaolin* ([1]). Note (*) de M. **Jacques Estéoule** et Mme **Janine Estéoule-Choux**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude au microscope électronique de divers kaolins a montré une étroite corrélation entre l'aspect des cristallites et leur histoire géologique.

Dans le massif armoricain, la kaolinite est de loin le minéral argileux le plus fréquent rencontré aussi bien dans les formations résiduelles ([2]) que sédimentaires.

Ce minéral, comme toutes les argiles détritiques est, par son ubiquité, d'un faible secours pour la reconstitution des paysages anciens [([3]), ([4])]. Toutefois, l'observation détaillée des morphologies grâce à la microscopie électronique, permet d'obtenir d'une façon relativement aisée, des informations supplémentaires sur l'histoire des formations.

Déjà les travaux expérimentaux sur les kaolins d'Oberlin et Tchoubar [([5]), ([6])] ont montré que la morphologie dépendait des traitements subis.

L'étude de 60 échantillons de kaolin dont les conditions de formation et l'histoire géologique sont bien définies par ailleurs, nous a permis de les classer en quatre groupes morphologiques principaux :

1. Kaolins se présentant sous forme de grandes plaquettes hexagonales avec contours délimités par des côtés rectilignes se coupant suivant des angles nets. La longueur moyenne de la diagonale varie de 0,43 à 0,87 μ pour les divers échantillons étudiés. Autour de cette moyenne les mesures sont relativement dispersées et la déviation standard observée est de 0,3 environ.

2. Kaolins sous forme de petites plaquettes hexagonales parfaitement formées avec côtés rectilignes et angles nets. La longueur moyenne des diagonales varie de 0,12 à 0,20 μ. Dans un même échantillon, la dispersion autour de cette moyenne est très faible et la déviation standard observée est de 0,05 environ. La dispersion des moyennes pour les divers échantillons est également faible.

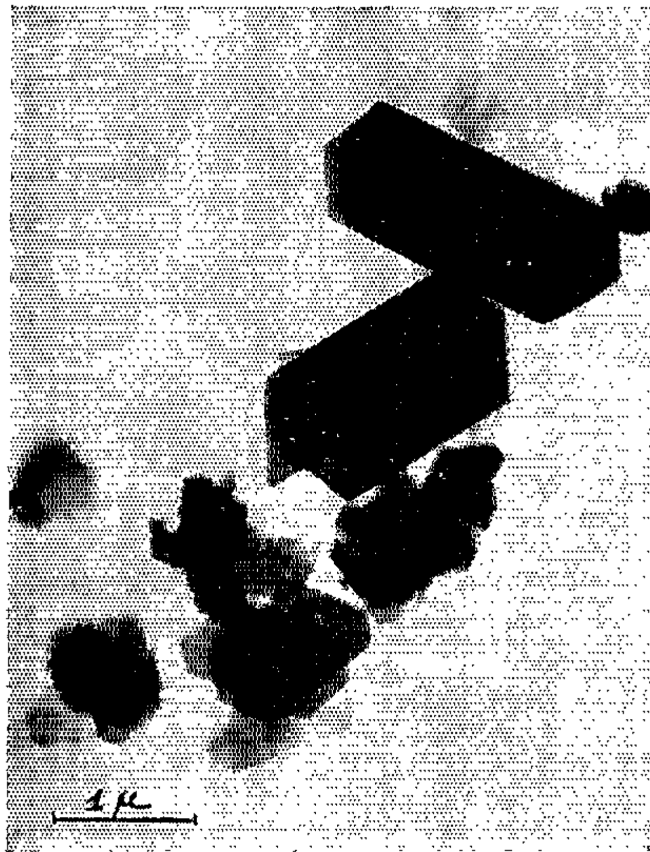
3. Kaolins d'aspect hétérogène formés de grandes particules. Les unes relativement épaisses et déchiquetées ont un contour irrégulier limité par de petits segments qui se coupent suivant des angles de 120° à sommets émoussés. Les autres, plus fines ont un aspect moins déchiqueté, les bords sont nets mais la forme est irrégulière, elles ont tendance à se replier sur elles-mêmes et souvent les bords présentent un début d'enroulement. Ces portions marginales peuvent se détacher pour former des tubes isolés.

4. Kaolins se présentant sous forme d'un mélange de tubes et de petites plaquettes d'allure hexagonale aux contours arrondis qui correspondent

bien à la description donnée par Kulbicki [7] pour l'halloysite fluidale. Ce type montre un habitus analogue au précédent, mais il s'en distingue par l'aspect des tubes qui sont plus larges, plus courts et semblent plus épais.

Il existe une corrélation étroite entre les divers types morphologiques et les groupes de kaolins définis par des conditions de formation et une histoire géologique identiques.

Les kaolins du premier type correspondent à ceux qui se sont formés, par altération de grès, de quartzites, de phtanites; on les trouve égale-



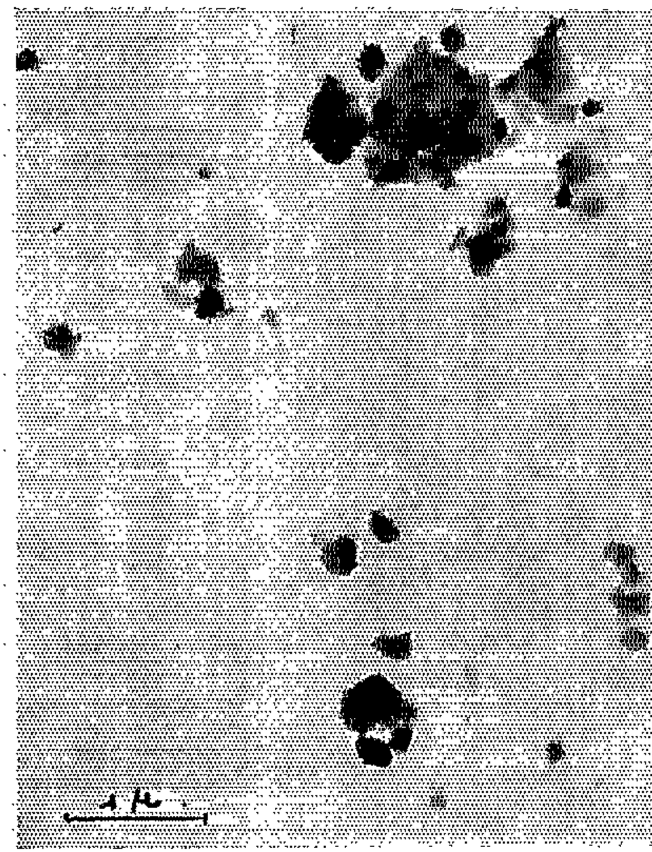


Fig. 1. Fig. 2.

(G × 11 500; tirage par contact).

Fig. 1. — Kaolin résiduel.

Fig. 2. — Kaolin sédimentaire.

ment au sommet des zones d'altération des schistes. Ceci semble indiquer des milieux générateurs à percolation intense et fortement désaturés en cations.

Le second type correspond à des kaolins sédimentaires qui sont caractérisés par la taille plus petite de leurs cristallites qui semblent avoir subi un granoclassement pendant leur transport.

Le troisième type correspond aux kaolins appartenant aux formations décrites sous le nom de sidérolithique [8], c'est-à-dire les produits d'altération de schistes et micaschistes formés sous l'action des climats latérisants qui ont régné en Bretagne à la fin du Crétacé et à l'Éocène, puis remaniés *in situ*. Une morphologie identique a été observée dans le Sidérolithique de Mormont (canton de Vaud) par J. P. Vernet [9].

Ceci semble indiquer un début de dégradation par des solutions moins fortement désaturées en cations que celles du premier type.

Le quatrième type correspond à un milieu sédimentaire mais semble avoir évolué ultérieurement sous l'action de solutions sulfuriques acides provenant de l'oxydation des pyrites que l'on trouve au toit de la formation. Ces échantillons proviennent de la cuvette de Toulven (Finistère) ([10]), mais ceci ne semble pas dû à une coïncidence locale car Kulbicki ([7]) avait trouvé le même faciès dans des conditions de gisement analogues.



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Kaolin du faciès sidérolithique.

Fig. 4. — Kaolin de Toulven.

Conclusion. — L'examen en microscopie électronique de groupes d'échantillons géologiquement bien définis a montré que chacun d'eux correspond à une morphologie qui lui est propre. Lorsque le kaolin se présente en plaquettes hexagonales bien définies, la population des cristallites peut être caractérisée par une taille moyenne et sa dispersion autour de cette moyenne (ou tout autre paramètre caractérisant la distribution). Cette estimation chiffrée a fait ressortir parmi les populations sédimentaires un bon classement granulométrique.

Le cristallite de kaolin, comme le grain de quartz, ne présente pas une grande signification géologique en tant que minéral, mais l'examen en microscopie électronique de sa morphologie et de son classement peut apporter des précisions pour retracer l'évolution des formations dans lesquelles il est inclus, ce qui sera particulièrement utile dans l'interprétation de certains sondages.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) Ce travail a été exécuté au Centre de Microscopie électronique de l'Université de Rennes avec la collaboration technique de Mlle Bréheret.

(2) J. Choux, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1266.

(3) C. E. Weaver, *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, 42, 1958, p. 254-309.

(4) Millot, *Géologie des Argiles*, Masson, Paris, 1963, p. 434-435.

(5) A. Oberlin et C. Tchoubar, *Silicates Ind.*, 1958, p. 1-6.

(6) A. Oberlin, C. Tchoubar, C. Schiller, H. Pezerat et S. Kovacevic, *Coll. Intern. C. N. R. S.*, 105, 1961, p. 45-57.

(7) H. Kulbicki, *Thèse Sc.*, *Sc. Terre*, 4, 1956, p. 26-33.

(8) Y. Milon, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1360-1361.

(9) J.-P. Vernet, *Bull. Soc. Vaudoises, Sc. Nat.*, 312, 1963, p. 68.

(10) J. Choux, S. Durand et Y. Milon, *Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne*, nouvelle série, fasc. 1, 1961, p. 19-69.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

GÉOLOGIE. — *Subsidence différentielle dans la partie nord-orientale du bassin houiller franco-belge.* Note (*) de M. **Léon Lambrecht**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Décrivant récemment l'allure du front supérieur de schistosité dans le synclinorium de Dinant, le Professeur P. Fourmarier conclut ([1]) : « Dans la région considérée, le plissement était amorçé pendant la sédimentation; les aires synclinales longitudinales comme transversales, si apparentes sur la carte géologique, sont d'anciennes zones de subsidence maximale durant la sédimentation de la partie supérieure du Dévono-carbonifère ».

Cette conclusion rejoint l'opinion de M. P. Pruvost : « Les déformations subies par un bassin de sédimentation au cours de son comblement sont, non seulement les simples ébauches : mais l'exécution même, en cours de lent accomplissement, de sa destinée structurale » ([2]).

Les gisements houillers paraliques se présentent dans des conditions favorables à l'étude des déformations contemporaines du dépôt. Les séries continentales cycliques séparées par de minces lits marins enregistrent fidèlement les moindres mouvements du sol. D'autre part, pendant leur mise en valeur, ces séries offrent des possibilités d'observation considérables. J'examinerai ci-après le cas des formations namuriennes et westphaliennes du bassin de Liège, que j'ai eu l'occasion d'étudier longuement.

Le bassin de Liège appartient au synclinorium de Namur. A l'Est de Namur, les plis longitudinaux s'orientent Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est. Ils sont affectés d'ondulations transversales d'importances diverses.

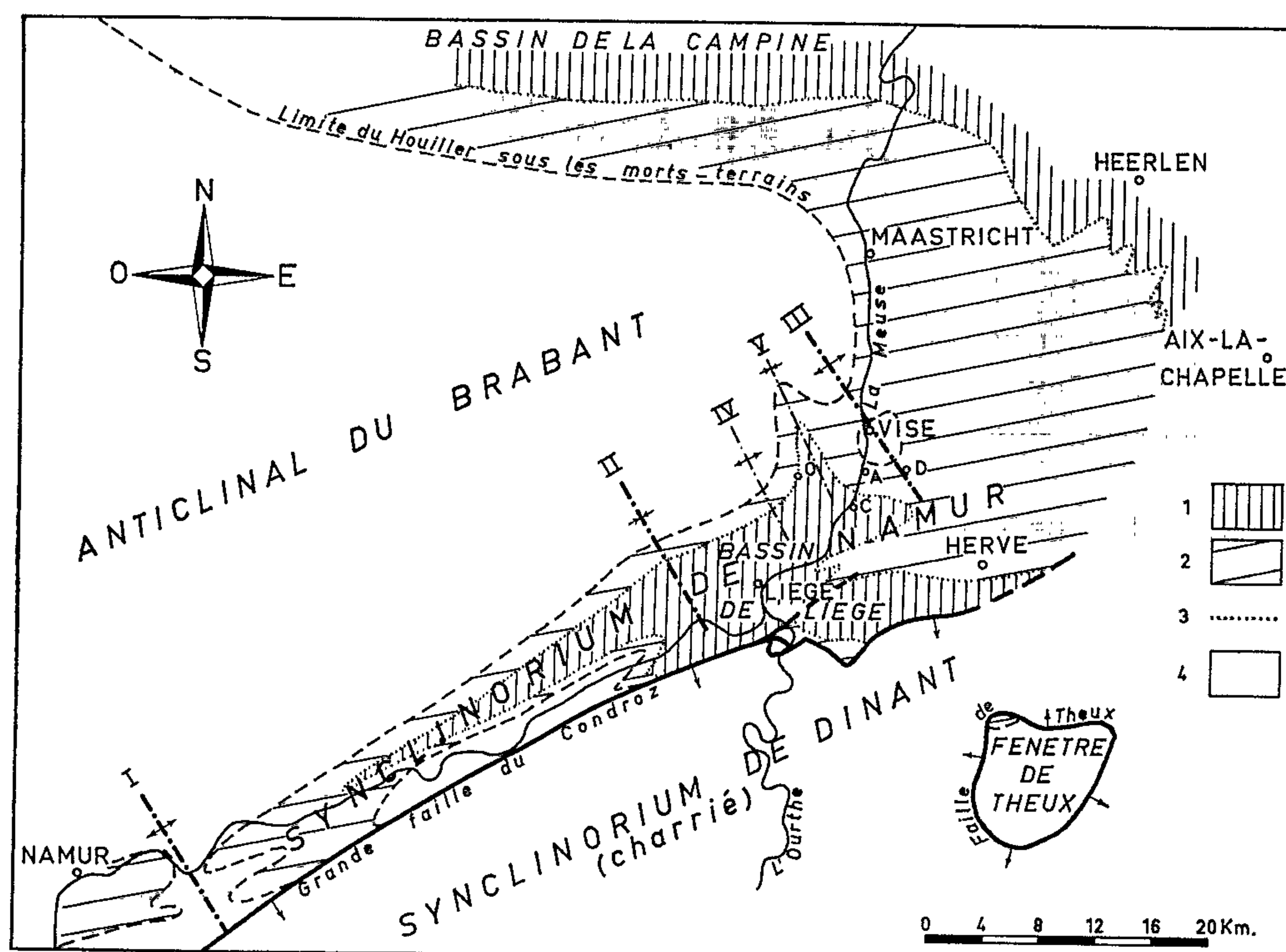
L'exposé des observations effectuées aux abords de certains de ces plis longitudinaux ou transversaux, et des conclusions qui s'en dégagent, fait l'objet de la présente Note.

1. *Évolution de la sédimentation dans le sens Sud-Nord.* — L'examen des échelles stratigraphiques montre que, dans la partie connue du bassin de Liège, l'épaisseur des dépôts houillers diminue du Sud vers le Nord. Dans le Namurien, l'épaisseur de la sous-zone R_1, définie par ses Goniatites, dépasse 40 m aux abords de la « fenêtre de Theux » (*voir* la carte); elle se réduit progressivement vers le Nord et atteint moins de 2 m en bordure de l'anticlinal du Brabant. Certains horizons marins de la sous-zone R_2 s'appauvrissent dans la même direction. Cette tendance se continue au Westphalien : la mer à *Gastrioceras listeri*, par exemple, n'a pas atteint le bord Nord du bassin actuel, au Nord et au Nord-Est de Liège tout au moins.

Le Westphalien A, épais de 760 m à Seraing (Charbonnage de Marihaye), n'atteint plus que 650 m sur le bord Nord (Charbonnage du Bonnier). P. Fourmarier ([3]) et Ch. Ancion ([4]) ont montré que la puissance utile et la « propreté » des couches de charbon diminuent du centre du gisement

vers le Nord. Dans le même ordre d'idées, M. Legraye a étudié les variations de teneur en matières volatiles des charbons de la région liégeoise. Il attribue ces variations à la destruction différentielle des débris végétaux et conclut que la profondeur d'eau y diminuait du Sud vers le Nord ([8]). On peut multiplier les observations dans ce sens. Ajoutons que, en toute première analyse, quelques mesures de directions de courant, effectuées dans des remplissages de « wash-out », indiquent, tout au moins localement, une origine septentrionale des sédiments.

Il est difficile de croire que ces faits résultent uniquement d'une disposition originelle du bassin de sédimentation, dont le bord septentrional se



Carte géologique simplifiée de la partie orientale du bassin houiller franco-belge.
1, Westphalien; 2, Namurien; 3, limite Westphalien-Namurien; 4, terrains anténamuriens; I, anticlinal transversal du Samson; II, synclinal transversal du Horloz; III, anticlinal transversal de Visé; IV, anticlinal transversal secondaire de Belle-Vue; V, synclinal transversal secondaire d'Oupeye; A, Argenteau; C, Cheratte; D, Dalhem; O, Oupeye.

situerait loin au Nord du gisement de la Campine. On est plutôt porté à admettre une tendance assez continue au soulèvement, ou à une moindre subsidence à l'endroit de l'anticlinorium du Brabant.

2. *Évolution de la sédimentation dans le sens Ouest-Est.* — L'examen d'une carte d'ensemble des bassins houillers de la Belgique et des régions voisines montre que l'anticlinal du Brabant s'ennoie vers l'Est. Les formations houillères encapuchonnent l'extrémité périanticlinale ainsi formée. La régularité de cette disposition périanticlinale est cependant troublée par la présence de l'anticlinal transversal de Visé. Or, c'est précisément

sur le flanc occidental de ce pli que j'ai constaté les variations de faciès les plus remarquables.

Dans le Namurien B, la subdivision R_{1c} manque à Argenteau, alors qu'elle existe partout ailleurs. Mais c'est surtout au Namurien C et au Westphalien A que l'évolution s'affirme : j'ai montré comment évoluent quelques faunes marines de la zone à *Gastrioceras* sur une distance d'environ 50 km le long du bord Nord du synclinal de Liège [6]. Il apparaît maintenant que trois invasions de la mer à *Gastrioceras*, sur quatre, n'ont pas atteint Dalhem.

Dans son ensemble, le Westphalien diminue d'épaisseur vers l'Est. Un bel exemple est fourni par l'évolution d'une série de strates dans le Nord de la concession de Cheratte : cette série, épaisse de 75 m, contient plusieurs couches de charbon. Vers le Nord-Est, elle s'amincit à 50 m et ne contient presque plus de charbon. Il est à remarquer cependant que la puissance globale des sols de végétation augmente considérablement et atteint les deux tiers de l'épaisseur totale [7].

Sensible dans le sens Nord-Sud, la tendance à la dichotomie de diverses couches s'affirme plus nettement encore vers l'Est, mais la puissance globale des sillons diminue fortement. A l'exemple cité ci-dessus, il faut ajouter les cas des couches Xhorré, Stenaye et Loup, particulièrement bien étudiés.

Les horizons majeurs à Lingules de Wasserfall (sur la couche Stenaye) et de Quaregnon : Poissonnière (sur la couche Loup) et l'horizon à Lingules dit de Saint-Nicolas s'appauvrissent ou disparaissent dans la même direction.

Il apparaît donc qu'une aire en voie de faible soulèvement, ou de subsidence moindre, a existé au Sud de Visé durant certaines périodes du Namurien et du Westphalien. Par ses caractères accentués, cette aire se distingue du reste du flanc Nord du bassin. On est porté à croire que cette situation privilégiée résulte de la superposition des effets précoces du ridement longitudinal (anticlinal du Brabant), et du ridement transversal (pli transversal de Visé).

3. *Le cas particulier du petit synclinal transversal d'Oupeye.* — A l'Ouest du dôme calcaire de Visé, la base du Westphalien A et le Namurien ont été conservés dans le synclinal transversal d'Oupeye, au Nord de la limite normale d'affleurement du Houiller. Enfoncé dans le bord Sud de l'anticlinal du Brabant, parallèle au pli anticlinal transversal de Visé, ce petit synclinal a permis d'observer les faits suivants dans le Westphalien exploité :

— la puissance de la principale couche de houille exploitée (Grande Veine d'Oupeye : Bouxharmont) est beaucoup plus importante dans l'axe du pli que dans tout le secteur Nord-oriental du bassin;

— une veinette, inexploitable sur tout le reste du bord Nord du bassin, y a été exploitée sur plus de soixante hectares (Petite Veine d'Oupeye);

— un horizon à Lingules, inexistant dans les régions voisines, est repéré dans le toit de cette veinette (8).

Ces faits démontrent que le synclinal transversal d'Oupeye correspondait à une zone de plus forte subsidence, au moins pendant le Westphalien inférieur. Ici aussi, les traits structuraux actuels se superposent aux traits paléogéographiques originels.

En conclusion, les observations relatives aux dépôts namuriens et westphaliens établissent que, dans le bassin de Liège, les traits essentiels de la tectonique s'esquissaient déjà pendant la sédimentation en rapport avec les actions de subsidence différentielle. Cette tectonique précoce est responsable de l'appauvrissement ou de l'enrichissement de certaines aires des gisements de charbons, comme des variations parfois rapides dans la répartition des faunes et des flores, voire de certains faciès lithologiques.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) P. Fourmarier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2933.
(2) P. Pruvost, *Bull. Soc. géol. Fr.*, Paris, 5e série, 9, 1939.
(3) P. Fourmarier, Rapport inédit, 1918.
(4) Ch. Ancion, *Ann. Soc. géol. Belg.*, Liège, 65, 1942.
(5) M. Legraye, *Ann. Soc. géol. Belg.*, Liège, 65, 1942.
(6) L. Lambrecht, *Centr. nat. Géol. houill.*, Bruxelles, Publ. 7, 1962.
(7) L. Lambrecht; *Centr. nat. Géol. houill.*, Bruxelles, Doc. 6, 1962.
(8) X. Stainier, *Ann. Soc. géol. Belg.*, Liège, 64, 1941.

(*Centre National de Géologie houillère, Bruxelles.*)

STRATIGRAPHIE. — *A propos des formations crétacées de la région de Bougie (Algérie).* Note (*) de MM. **François Laval, Michel Leikine, Jean Magné** et **Jacques Sigal**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les observations stratigraphiques que nous présentons ont été effectuées dans la région à l'Ouest de Bougie, limitée au Nord par la mer et au Sud par la vallée de la Soummam.

La partie nord se rattache à la zone des « flyschs nord-kabyles » [sous-zone I *a* de L. Glangeaud ([1])], la partie sud à la bordure septentrionale du sillon tellien [zone II de L. Glangeaud ([1])], l'ensemble se situant à environ 40 km au Nord-Est de la terminaison orientale de la Grande-Kabylie [sous-zones I *b* et I *c* de L. Glangeaud ([1])]. F. Ehrmann ([2]) y réalisa une première édition de la carte géologique au 50 000e de Bougie. La seconde édition de cette carte, due à L. Duplan ([3]), distingue dans ce secteur un « flysch albo-aptien » et des terrains du Crétacé supérieur à faciès tellien.

Le secteur étudié est traversé par une arête de calcaires essentiellement jurassiques, d'orientation grossièrement Est-Ouest, allant du djebel Gouraya au djebel Arbalou. Au Sud de cette arête, on trouve surtout des dépôts à faciès marneux, calcaires et conglomératiques datés du Crétacé supérieur [L. Duplan ([4])], tandis qu'au Nord affleurent essentiellement des formations gréso-pélitiques datées de l'Albo-Aptien par L. Duplan ([4]) et placées par cet auteur dans une « nappe des flyschs crétacés ».

Les recherches que nous avons entreprises au cours de l'été 1963 aboutissent dès maintenant à un certain nombre de faits nouveaux, concernant l'âge des diverses formations crétacées.

1. Le Crétacé inférieur. — A. *Le flysch.* — Il est représenté principalement au Nord de l'arête calcaire et localement au Sud de cette arête, à proximité du djebel Gouraya et au Nord-Ouest de la Réunion.

Au Nord de l'arête calcaire, près du littoral on trouve une formation constituée par des schistes fins, verts et violacés et par de rares petits lits de grès fins quartzeux vert clair. Puis, plus au Sud, un ensemble gréso-pélitique brunâtre montre de rares petits lits de calcaire sublithographique ou gréseux séparés parfois par des interlits marneux. Les lits de grès fins, homométriques, faiblement micacés, de quelques centimètres d'épaisseur, laissent place par endroits à des lentilles très puissantes de grès plus grossiers, mais généralement homométriques. Certains de ces niveaux avaient été attribués par les auteurs antérieurs au Tertiaire à faciès numidien. La base de ce complexe fut datée du Berriasien à 300 m à l'Est de l'Iril Ou Amar par M. Durand Delga et A. Lambert ([5]). Nous avons nous-mêmes pu dater cet étage ($x = 702,8$

et $y = 391,3$) grâce à des calcaires sublithographiques qui contiennent, de très rares *Calpionella alpina* et *Calpionellites*, ainsi que des *Nannoconus*.

L'Albien inférieur à moyen a pu être repéré plus au Sud, au sein de schistes et quartzites bruns grâce à un lit de marnes, qui a fourni : *Ticinella* sp., *Globigerina* gr. *planispira*, *G.* sp., *Hedbergella trochoidea*, etc.

Au Sud de l'arête calcaire, à proximité du djebel Gouraya, affleure, au-dessus de marnes et de calcaires sénoniens à faciès tellien, une pellicule de « flysch » marno-détritique. Un lit de calcarénite ($x = 710,5$ et $y = 386,5$) contient *Orbitolina* sp., *Placopsilina*, *Pseudocyclammina*. Ces organismes permettent de situer son âge entre le Barrémien supérieur et le Cénomanien.

B. *Les formations à faciès tellien.* — Le Nécomien fut décrit par L. Duplan sous la forme de marnes et de schistes.

2. Le Crétacé supérieur. — Dans notre secteur, le Crétacé supérieur apparaît également sous deux formes distinctes : un flysch au sens large et des formations à faciès tellien.

Le « flysch » présente à divers niveaux stratigraphiques les mêmes types lithologiques et les mêmes groupes de faciès : pélites gris sombre, souvent écailleuses, lits gréseux parfois micacés ou calcaréogréseux fins brunâtres, lits de microconglomérats gris, calcaires fins bleu noir et marnes. Au Nord de l'arête calcaire, une bande large d'environ 4 km est attribuable à ce « flysch ». [L. Duplan (5) y avait déjà noté en de rares points des niveaux d'âge sénonien, mais la majeure partie de cette bande était attribuée par cet auteur à l'Albo-Aptien. L'existence de formations du Crétacé supérieur liées au « flysch albo-aptien » avait déjà été signalée en divers autres points. A. Lambert et P. Marie (6) notaient la présence de Sénonien transgressif sur le « flysch albo-aptien » près de Port-Gueydon. L. Duplan (7) repérait un « flysch » sénonien à l'Ouest du secteur étudié ici.]

Les formations à faciès tellien se rencontrent plus généralement au Sud de l'arête calcaire Gouraya-Arbalou. Elles comportent des marnes grises, esquilleuses, auxquelles s'adjoignent des bancs lenticulaires de calcaire fin, noir, et des marno-calcaires qui se débitent en fragments conchoïdes. Aux abords de l'arête calcaire, les marnes se chargent fréquemment de conglomérats hétérométriques, composés essentiellement de galets de calcaires jurassiques, alternant avec des marnes schisteuses et des microconglomérats.

A. *Au Nord de l'arête calcaire Gouraya-Arbalou*, le « flysch » crétacé supérieur s'observe près de l'Irzer Bel Aïch, en apparente continuité avec le complexe gréso-pélitique du Crétacé inférieur et moyen, des lits de microconglomérats contiennent des entroques, des Globigérines et de rares Gümbélines. Il s'agit au moins de Cénomanien supérieur. Près d'Izeghram, ce « flysch » présente un banc de phtanite. [De tels niveaux de phtanites ont déjà été signalés en divers points de l'Algérie septentrionale par M. Durand Delga (8) et semblent pouvoir être attribués, soit au Vracono-Cénomanien, soit au Turonien.]

Plus à l'Ouest, entre l'Iril Imoula au Nord et l'arête calcaire au Sud, le complexe gréso-pélitique brunâtre alterne avec des formations schisteuses comprenant des niveaux calcaires, microconglomératiques et marneux. Les formations schisteuses, en s'approchant de l'arête calcaire, deviennent progressivement marneuses avec des conglomérats à éléments de taille variable, des calcaires lenticulaires qui ont fourni en un point *Globotruncana linnei* et des Globigérines de grande taille. Le passage au faciès tellien qui se développe au Sud de l'arête calcaire est donc ici particulièrement difficile à localiser. A proximité d'Izeghram ($x = 701,2$ et $y = 389,5$), des calcaires bleu noir contiennent *Gl. linnei* et *Gl. sigali* (faune mal conservée). Il s'agit donc probablement de Sénonien inférieur.

B. *Au Sud de l'arête calcaire*, le Turonien et le Sénonien sont représentés : dans la pellicule de « flysch » située au Sud du djebel Gouraya; dans un lambeau de « flysch » au Nord de la Réunion; dans les marnes à faciès tellien.

Dans la pellicule de « flysch », au Sud du Gouraya, un lit de calcaire gréseux ($x = 710,5$ et $y = 386,4$) contient *Gl.* cf. *schneegansi* ou *Gl.* cf. *sigali*, etc. : on peut évoquer le Coniacien. Un lit calcaréo-gréseux voisin du précédent contient *Globotruncana arca*, *Gl. stuarti*, *Globorotalites* ainsi que des Globigérines, des *Cibicides* et des prismes d'Inocérames, etc. Il s'agit là de Campano-Maestrichtien. Les niveaux de microconglomérats montrent, à côté de quartz de néogenèse de grande taille, de cristaux d'ankérite et d'amas de collophanite, des fragments de grès et de calcaires, des oolithes remaniées à bourgeons de silice, de grosses Globigérines, des prismes d'Inocérames, des Algues, des Bryozoaires et des Entroques. Certains de ces conglomérats peuvent être rapportés au Sénonien grâce à une microfaune constituée par *Gl. marginata*, *Gl. linnei bulloïdes*, *G. tricarinata*. Les marnes ont fourni : *Gl. fornicata*, *G.* sp., *Gümbelina* sp., *Rzehakina epigona* var. *lata*, etc.

Le lambeau de « flysch » du Nord de la Réunion, attribué au Barrémo-Albien par F. Ehrmann et à l'Albo-Aptien par L. Duplan, passe en continuité apparemment stratigraphique à d'autres termes datés du Crétacé moyen et supérieur, dont le faciès le plus fréquent est celui de grès ou calcaires gréseux alternant avec des marnes schisteuses grises, de rares lits de calcaire et de fréquents niveaux de microconglomérats. Les pélites y sont rares. Les marnes ($x = 698$ et $y = 385,1$) ont fourni une microfaune pauvre et mal conservée dans laquelle on reconnaît *Globotruncana* aff. *stephani*. Il s'agit probablement de Cénomanien supérieur ou de Turonien. Au-dessus on observe une formation marno-détritique au sein de laquelle figurent des phtanites, à côté de marnes de grès calcareux et de calcaire marneux. Les grès calcareux ont montré ($x = 698$ et $y = 385,1$) *Globotruncana ventricosa*, *Globotruncana* cf. *arca*, *Globotruncana linnei*, etc., des fragments d'Inocérames et de Rudistes, etc. Le Sénonien supérieur est également présent : au point ($x = 701$ et $y = 383,8$) un

calcaire marno-gréseux dolomitisé contient *Gl. linnei*, *Gl. arca*, *Gl. stuarti*, *Gl.* « *præcaliciformis* », *Gl. linnei bulloïdes*, ainsi que *Bolivina*, etc.

Dans les marnes à faciès tellien, en un point ($x = 709$ et $y = 386,7$) un calcaire marneux peut être attribué au Cénomanien très supérieur ou au Turonien grâce à la présence de *Globotruncana stephani* et *Gl.* cf. *linnei*. Le Santonien supérieur ou le Campanien inférieur est représenté près de l'arête calcaire par des marnes à conglomérats ($x = 706,1$ et $y = 389,2$) qui ont fourni *Globotruncana* gr. *linnei*, *Gl. fornicata*, *Gl.* gr. *elevata*, *Gl. convexa*, *Gl. coronata*, *Sigalia carpathica*, *Gümbelina* sp., *Ventilabrella* sp., des Globigérines, etc. Le Maestrichtien est représenté également sous le faciès de marnes et de calcaires à patine orangée qui contiennent au point ($x = 709$ et $y = 385,8$) : *Globotruncana stuartiformis*, *Gl. contusa*, *Gl. fornicata*, *Gl. falso-stuarti*, *Gümbelina excolata*, *Ventilabrella* sp., *Rzehakina epigona* var. *lata*, etc. Ces marnes renferment des microconglomérats qui ne se différencient pas de ceux connus dans le « flysch ».

En résumé : Les formations à faciès « flysch » comportent divers termes du Crétacé (Néocomien à Sénonien supérieur). Nous n'avons pu y reconnaître tous les étages de la période crétacée. Ceci est imputable en partie à la pauvreté des « flyschs » en organismes; mais il ne faut pas rejeter l'éventualité d'ablations tectoniques.

Les mêmes microconglomérats et conglomérats sont présents dans les niveaux du Crétacé supérieur à faciès tellien ou à faciès flysch. Les dépôts sont en outre, toujours très plissotés et redressés. De ce fait, et à cause de la présence d'éléments communs aux deux faciès le contact entre les deux formations est difficile à localiser et le passage de l'une à l'autre donne l'impression dans certains cas d'être continu.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) L. GLANGEAUD, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, no 8, 1932.
(2) F. EHRMANN, *Carte géologique au 50 000e, Bougie* (1re éd., 1936).
(3) L. DUPLAN, *Carte géologique au 50 000e, Bougie* (2e éd., 1960).
(4) L. DUPLAN, *Publ. XIXe Congr. géol. intern.*, Alger, 1952, Mon. rég., no 17.
(5) M. DURAND DELGA et A. LAMBERT, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 201.
(6) A. LAMBERT et P. MARIE, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 124.
(7) L. DUPLAN, *Comptes rendus*, 236, 1952, p. 1371.
(8) M. DURAND DELGA, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, no 24, 1955, p. 294.

(*Laboratoires de Géologie dynamique et de Géologie générale de la Sorbonne, Laboratoire de Géologie du Collège de France, Esso Rep, Laboratoire de Géologie, Bordeaux, Institut Français du Pétrole.*)

STRATIGRAPHIE. — *Le Lias moyen de Saint-Vincent-Sterlange et de Saint-Cyr-en-Talmondais (Vendée).* Note de MM. **Gonzague Dubar** et **Jean Gabilly**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte d'une faune à affinités méridionales dans le Domérien inférieur. Mise en évidence en Vendée de la zone à *Dactylioceras tenuicostatum* (Toarcien inférieur) et des sous-zones à *Amaltheus stokesi*, à *Oistoceras figulinum* et à *Beaniceras luridum* (Lias moyen).

Sur la bordure méridionale du massif vendéen, le Lias moyen repose le plus souvent sur la surface ravinée des dolomies et des calcaires du Lias inférieur. Par endroits, cependant, il est directement transgressif sur des reliefs antéliasiques plus ou moins étendus ([1]). Nous présentons ici une révision détaillée de deux coupes caractéristiques qui ont d'ailleurs retenu depuis longtemps l'attention des géologues [([2]), ([3]), ([4])].

Aux environs de Saint-Vincent-Sterlange, nous avons pu relever, de haut en bas, la succession suivante :

I. 0,30 m : Marne et calcaire rougeâtres avec oolithes ferrugineuses et : *Dactylioceras* cf. *semicelatum* Simps., *Aulacoteuthis harleyi* Mayer, *Tetrarhynchia* cf. *tetrædra* Sow., *Quadratirhynchia* cf. *quadrata* S. Buck., *Rhynchonella* sp. (*R. dumbletonensis* cf. *var. attenuata* Dubar). Cette assise marque le début du Toarcien (zone à *D. tenuicostatum*), mais la faune de Brachiopodes a encore des affinités domériennes.

H. 2,30 m : Calcaire gris à jaunâtre, micrograveleux et crinoïdique renfermant, à environ 40 cm du sommet : *Pleuroceras solare* Phill., *P. spinatum* Brug., *Passaloteuthis bruguierianus* d'Orb., *Pseudopecten æquivalvis* Sow., *Entolium disciformis* Schübl., *Pinna* sp. L'un de nous (G. D.) y a également recueilli de nombreux Brachiopodes, Lamellibranches et Gastropodes silicifiés : *Gibbirhynchia amalthei* Quenst., *Tetrarhynchia* cf. *tetrædra* Sow., *Homœorhynchia acuta* Sow., *Cincta* sp., *Terebratula* cf. *edwardsi* Dav., *Pecten* cf. *dieulafaiti* Jaub., *Opisoma* ? *alatum* Cossm. et 25 autres espèces.

G. 3,25 m : Calcaire jaunâtre, légèrement marneux, admettant quelques minces intercalations de marnes et renfermant de nombreux cherts. On trouve, à la base, sur environ 1,30 m d'épaisseur : *Amaltheus margaritatus* Montf., *Hastites clavatus* Stahl, *Gryphæa cymbium* Lmk., *G. gigantea* Sow., *Pseudopecten acuticosta* Lmk.

F. 1,80 m : Bancs peu épais de calcaire marneux jaunâtre à l'affleurement, bleuâtre sur la cassure avec, à la base : *Lytoceras sutneri* Geyer, *L. furcicrenatum* S. Buck.

E. 1,25 m : Alternance de marnes et de calcaires marneux bleus en bancs peu épais (10 à 35 cm) avec : *Amaltheus stokesi* Sow., *A.* cf. *margaritatus* Montf., *Liparoceras* (*Becheiceras*) cf. *gallicum* Spath, *Protogrammoceras* ? cf. *turgidulum* Monest. non Fuc., *Leptaleoceras* ? cf. *sublæve* Monest., *Arieticeras* ? sp. nov. aff. *nitescens* Y. et B., *Arieticeras* ? *pseudofieldingii* Fuc., *Arieticeras* cf. *reynesi* Fuc.

D. 0,30 m : Marnes bleu noirâtre contenant des nodules de calcaire marneux. Vers le milieu, on peut recueillir : *Oistoceras langi* Spath, *O. angulatum* Qu., *Oistoceras* sp. Tout à fait à la base, sur 5 à 10 cm, dans une mince assise à galets calcaires les fossiles sont nombreux et, en partie, phosphatés : *Androgynoceras capricornu* Schloth., *A. latæcosta* J. de C. Sow., *A. latæcosta* var. *pyritosa* Spath, *Prodactylioceras davoei* J. Sow., *Liparoceras* (*Becheiceras*) sp.

C. 0,70 m : Alternance de marnes et de calcaires marneux bleus débutant, à la base, par un horizon à galets calcaires et à fossiles phosphatés : *Beaniceras luridum* Simps., *Beaniceras* sp., *Acanthopleuroceras* sp., *Tropidoceras* sp., *Liparoceras cheltiense* Murch., *Aequipecten dieulafaiti* Jaub., *Epismiliopsis* ? sp.

B. 1,40 m : Calcaire marneux gris bleuté avec quelques intercalations marneuses et fossiles assez rares : *Uptonia jamesoni* J. de C. Sow. (plusieurs variétés), *Cenoceras* sp.

A. 0,00 à 0,60 m : Conglomérat à graviers quartzeux ravinant la surface du Lias inférieur.

A Saint-Vincent-Sterlange, on retrouve donc les cinq zones d'Ammonites actuellement utilisées en Europe occidentale ([5]), soit, de haut en bas, les zones à *Pleuroceras spinatum* (niveau H), à *Amaltheus margaritatus* (niveaux G, F, E), à *Prodactylioceras davoei* (niveau D), à *Tragophylloceras ibex* (niveau C), à *Uptonia jamesoni* (niveau B). A la partie inférieure de la zone à *A. margaritatus*, la sous-zone à *A. stokesi* (niveau E) est bien individualisée et renferme des formes à affinités méridionales. La zone à *P. davoei* présente des indices des remaniements et de condensation, mais on peut cependant y reconnaître une sous-zone supérieure à *Oistoceras* et une sous-zone inférieure à *A. capricornu*. La zone à *T. ibex* est également, en partie, condensée. Elle débute, en effet, par un mince niveau conglomératique où les *Beaniceras* de la sous-zone à *B. luridum* sont accompagnés par des formes plus anciennes et probablement remaniées (*Acanthopleuroceras*, *Tropidoceras*) de la sous-zone à *Acanthopleuroceras valdani*. Dans les zones à *A. margaritatus*, à *P. davoei* et à *T. ibex*, les Lamellibranches sont fréquents et les Bélemnites extrêmement nombreuses, en particulier : *Hastites umbilicatus* Blainv., *H. clavatus* Stahl, *H. ventroplanus* Voltz, *Passaloteuthis elongatus* Mill., *P. apicicurvatus* Blainv., *P. alter* Mayer, *Gryphæa cymbium* Lmk., *Pecten acuticosta* Lmk., *Entolium* sp., *Harpax* sp.

Près de Saint-Cyr-en-Talmondais, C. Chartron, puis l'Abbé R. Boone, ont autrefois recueilli dans la carrière de Revroc une abondante *faune originale* de Lamellibranches et de Gastropodes décrite par M. Cossmann ([3]). Cet affleurement présente actuellement, de haut en bas, la coupe suivante : 4, zone masquée par des éboulis et par la végétation (1,20 m); 3, calcaire marneux roux assez compact, pétri d'oolithes ferrugineuses avec fins grains quartzeux dispersés (0,65 m); 2, calcaire marneux grisâtre à verdâtre, gréseux, tendre, sans oolithe ferrugineuse, mais renfermant *Uptonia* cf. *jamesoni* Sow., *Cenoceras* sp. (0,25 m); 1, calcaire très marneux, tendre, gris jaunâtre avec d'assez nombreux graviers quartzeux, des Bélemnites et quelques Lamellibranches (0,10 m); cette assise repose sur la surface ravinée du Lias inférieur.

Le Carixien débute donc ici encore par la zone à *U. jamesoni*, non reconnue par les anciens auteurs. Le mauvais état actuel de la coupe ne permet plus un examen suffisamment précis des niveaux n°s 4 et 3, mais l'un de nous (G. D.) a observé, en 1923, la partie supérieure de cette carrière déjà abandonnée. La base de la zone n° 4 montrait, sur 60 cm, des calcaires marneux à oolithes ferrugineuses avec *Gryphæa regularis* Desh. Au-dessous, sur une épaisseur de 10 cm, on pouvait recueillir : *Tropidoceras* aff. *stahli* Opp., *Acanthopleuroceras valdani* d'Orb., *A.* cf.

arietiforme Opp., *Beaniceras* du groupe de *B. luridum* Simps. ainsi que des Gastropodes et Lamellibranches variés. C'est de ce niveau (zone à *ibex*) que devait provenir le plus grand nombre des fossiles décrits par Cossmann. Enfin la partie inférieure de l'Oolithe ferrugineuse était assez riche en Brachiopodes : *Gibbirhynchia curviceps* Quenst., *Rhynchonella fronto* Quenst., *Terebratula davidsoni* var. *gibbosa* Dubar (communes), *Zeilleria* aff. *subdigona* Opp., *Spiriferina* sp. De ce gisement à oolithes ferrugineuses, la collection R. Boone contient, avec des *Tropidoceras* : *Beaniceras centaurus* d'Orb., *Metacymbites* sp. (zone à *ibex*) et *Androgynoceras* aff. *maculatum* Y. et B. de la base de la zone à *davoei*.

Conclusion. — Les deux coupes étudiées ont permis de distinguer des subdivisions stratigraphiques nouvelles pour la région. On note, d'autre part, à Saint-Cyr-en-Talmondais, une tendance à l'amincissement du Carixien, ainsi que l'apparition des oolithes ferrugineuses. Enfin les espèces de *Protogrammoceras* et d'*Arieticeras* trouvées pour la première fois en Vendée font apparaître dans la faune du Domérien inférieur l'influence des régions méridionales (Pyrénées, Provence) et, de façon moins nette, des apports mésogéens; ceux-ci se retrouveront à plusieurs reprises dans les faunes toarciennes, aaléniennes et bathoniennes du Poitou et du Nord de l'Aquitaine faisant de cette région une zone de transition entre la province mésogéenne et le Nord-Ouest de l'Europe.

(1) G. Mathieu, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 18, 1948, p. 467.
(2) Ph. Glangeaud, *Bull. Cart. géol. Fr.*, 8, n° 50, 1895, p. 45.
(3) M. Cossmann, *Bull. Soc. géol. Normandie*, 27, 1907, p. 1-22 et 33, 1915, p. 23-69.
(4) J. Peneau, *Bull. Soc. géol. minéral. Bretagne*, 4, fasc. 3, 1923, p. 215 et 250.
(5) W. T. Dean, D. T. Donovan et M. K. Howarth, *Bull. Brit. Mus. (Nat. Hist.)*, 4, n° 10, 1961, p. 461-473.

(*Laboratoire de Géologie, Facultés catholiques, Lille et Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur la présence du genre* Rhus (*Sumac*) *dans la flore oligocène de Cervera* (*Catalogne*). Note (*) de M. **Georges Depape** et M[lle] **Denise Brice**, présentée par M. Roger Heim.

La flore oligocène de Cervera a fait l'objet d'un Mémoire publié en 1950, avec une introduction géologique de J. Bataller. Nous croyons utile de rappeler d'abord ici la composition de cette flore, d'après les documents recueillis jusqu'à cette époque ([1]).

Fougères. — *Acrostichum* (*Chrysodium*) *lanzeanum* (Vis.) Reid et Chandler; *Dryopteris* (*Aspidium*) *dalmatica* (Heer) Dep.

Gymnospermes. — *Podocarpus eocenica* Ung.

Monocotylédones. — Palmiers : *Sabal major* Heer.

Dicotylédones. — Salicacées : *Salicites* sp.

Fagacées : *Quercus elæna* Ung.; *Quercus* sp.

Myricacées : *Comptonia schrankii* (Sternb.) Berry.; *Myrica banksiæfolia* Ung.; *Myrica* affin. *M. faya* Ait.

Lauracées : *Laurus* (*Phoebe*) *vidali* Fliche.; *Lindera stenoloba* (Sap.) Laurent; *Cinnamomum lanceolatum* Heer.; *Phœbe cervarensis* n. sp.

Nyctaginacées : *Pisonia eocenica* Ett.

Nymphéacées : *Nymphæa dumasii* Sap.

Simarubacées : *Ailantus cervarensis* n. sp.

Rhamnacées : *Zizyphus ungeri* Heer.; *Scutia* (*Rhamnus*) *aizoon* (Ung.) Dep.

Éricacées : *Leucothœ* (*Andromeda*) *protogæa* (Ung.) Schimper.

Apocynacées : *Apocynophyllum nicæense* Laurent.

Depuis lors, nous avons reçu de M. Madern, de Cervera, une nouvelle série de spécimens de végétaux fossiles, recueillis au cours de patientes recherches dans une région qu'il connaît bien et qui viennent s'ajouter heureusement à ceux qu'il avait antérieurement rassemblés et qui avaient été utilisés pour le Mémoire de 1950.

Ces nouveaux spécimens confirment l'importance, notamment des Lauracées et des Myricacées, dans cette flore de Catalogne.

Une douzaine d'échantillons méritent une mention très particulière : ils permettent de conclure à la présence d'un genre non encore signalé à Cervera, ni dans la flore tertiaire d'Espagne : le genre *Rhus* (Sumac).

D'abord une feuille composée de trois folioles, à contour lobulé, les folioles latérales présentant une asymétrie bien marquée. D'autres spécimens correspondent, les uns à une foliole terminale impaire, à symétrie bilatérale, pétiolée, à lobules arrondis; les autres asymétriques correspondent à des folioles latérales.

Nous avons comparé les spécimens fossiles de Cervera avec les espèces actuelles à feuilles trilobées du genre *Rhus*, de l'herbier Boulay à Lille,

avec celles de l'herbier général du Muséum d'Histoire naturelle de Paris : *Rhus aromatica* Ait.; *Rhus trilobata* Nutt.; *Rhus toxicodendron* Ait.; *Rhus diversifolia* Torr. et Gr.

Toutes ces espèces ont des feuilles assez polymorphes. Par les dimensions, la lobulation, la nervation, c'est avec les feuilles de *Rhus aromatica* que les spécimens fossiles de Cervera présentent les plus étroites ressemblances.

Cette espèce se rencontre actuellement en Amérique du Nord, au Canada et aux États-Unis (Caroline, Géorgie, Pensylvanie, Arkansas, Kentucky). Elle est cultivée à l'*Arboretum* des Barras (Loiret). Les feuilles de 1964, que M. le Directeur de l'*Arboretum* a bien voulu récemment nous faire parvenir, nous ont fourni d'excellents termes de comparaison avec nos spécimens fossiles et confirmé leurs affinités.

C'est de cette même espèce *Rhus aromatica* Ait. qu'ont été rapprochées des empreintes fossiles rencontrées en des flores tertiaires de l'Amérique du Nord et de l'Europe, semblables à celles de Cervera et signalées sous des noms divers, notamment :

Rhus pyrrhæ Ung;
Rhus herthæ Ung.;
Rhus rhomboidalis Sap.;
Rhus pluriloba N. Boulay;
Rhus paucidentata Laur.;
Rhus quercifolia Goepp.;
Rhus subrhomboidalis Lesq.;
Rhus vexans Lesq.;
Rhus evansii Lesq.;
Rhus membranacea Lesq.

Pour les feuilles de Cervera, nous ne croyons pas devoir choisir entre ces divers noms. Nous les désignons simplement sous le nom de *Rhus* sp. affin. *aromatica* Ait.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) J. R. Bataller et G. Depape, *Anales de la Escuela de Peritos agricolas y de Especialidados Agropecuarias y de los Servicios Tecnicos de Agricultura*, Barcelone, 9, 1950, 60 pages, 3 planches.

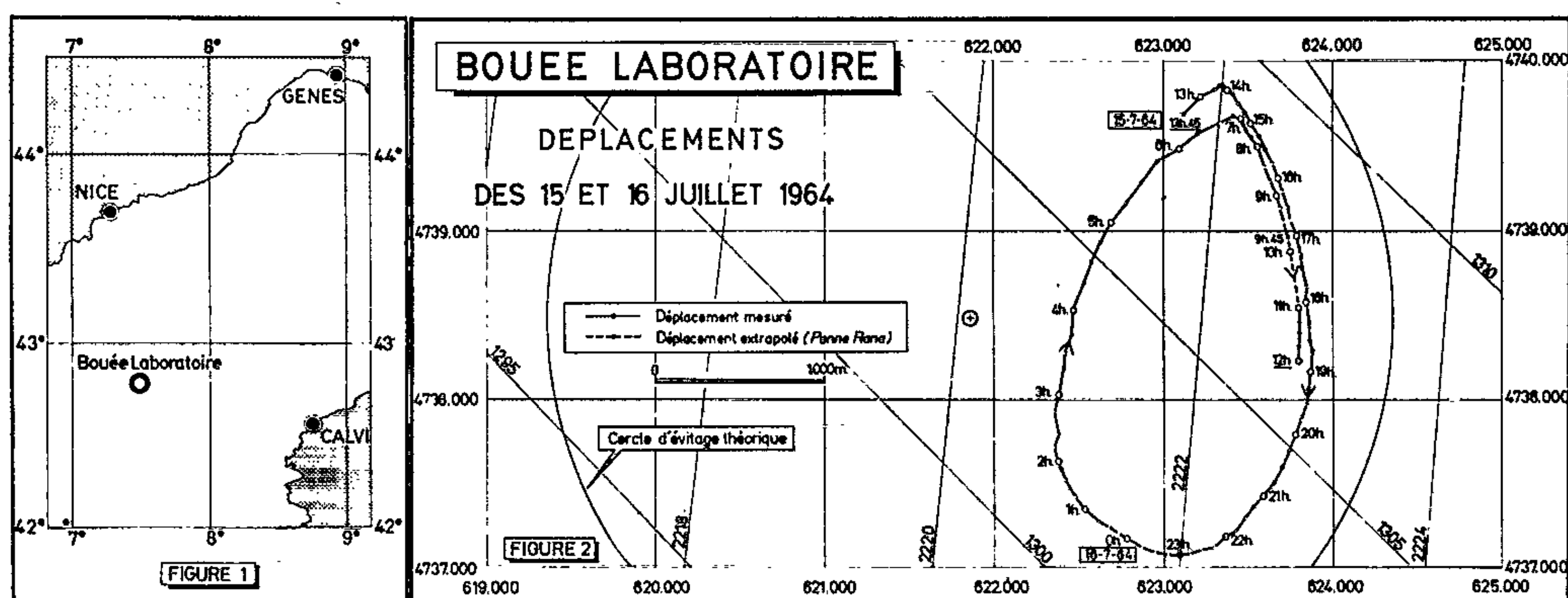
(*Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté Libre des Sciences, 13, rue de Toul, Lille.*)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Oscillations d'inertie des masses d'eau en Méditerranée occidentale.* Note de MM. **Henri Lacombe** et **Joseph Gonella**, présentée par M. André Gougenheim.

1. On sait que, en l'absence de gradient horizontal de pression et de toute force horizontale extérieure, une particule d'un fluide parfait, en équilibre hydrostatique dans le sens vertical, animée d'une vitesse horizontale V_0, parcourt, sous l'effet de la force de Coriolis, dans le sens anticyclonique, un cercle horizontal, dit « cercle d'inertie », de rayon $r = V_0/2\omega \sin \varphi$, où ω est la vitesse angulaire de rotation de la Terre et φ la latitude du lieu, en un temps $T = \pi/\omega \sin \varphi$, appelé demi-jour pendulaire ou période pendulaire.

De telles « oscillations d'inertie » ont été reconnues très clairement dès 1933 par Gustafson et Kullenberg (1933, 1936) (1) en Baltique, mais au-dessus de fonds de 100 m seulement. Jusqu'à présent la mise en évidence d'oscillations d'inertie par grandes profondeurs n'a jamais été très nette en raison des courants de marée et de perturbations, notamment d'origine météorologique, masquant plus ou moins le phénomène.

2. Grâce à la stabilité de conditions météorologiques favorables et à l'absence d'effet appréciable de la marée, il nous a été possible de mettre en évidence des oscillations prolongées des eaux de la Méditerranée par



des profondeurs de plus de 2 000 m, à l'aide de mesures effectuées à partir de la bouée-laboratoire de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, construite sur l'initiative de J. Y. Cousteau et financée par le Comité d'Exploitation des Océans (COMEXO). Cette bouée est mouillée (*fig.* 1) à mi-distance entre la Corse et la côte provençale, par une profondeur de 2 680 m au point des coordonnées 42°47′ N et 7°29′ E. La longueur du câble de mouillage (3 650 m) confère à l'engin un rayon d'évitage maximal de 2 500 m environ; à l'intérieur de ce cercle, la position de la bouée était déterminée, avec une précision de 5 à 10 m, à l'aide de la chaîne de radionavigation Rana du Comexo (*fig.* 2).

Les observations effectuées du 12 au 16 juillet 1964 avaient pour objet essentiel la détermination du courant marin et de ses fluctuations. Un mesureur de courant, suspendu à la bouée à une immersion de 20 m, donnait le courant par rapport à la bouée. En ajoutant ce courant relatif et celui qui provenait du déplacement connu de la bouée (*fig.* 5, *en bas*), on obtenait le courant vrai.

3. L'analyse des résultats montre de façon particulièrement claire que le courant à 20 m de profondeur comporte deux composantes (hodographe, *fig.* 3) :

a. Un courant général variant de 3 à 10 cm/s en vitesse et du 75 au 91 en direction, avec une valeur moyenne, pendant les quatre jours des mesures, de 6 cm/s, en direction Est (90°); les points Ω représentent le courant général moyen au cours de chaque cycle du courant giratoire ci-après;

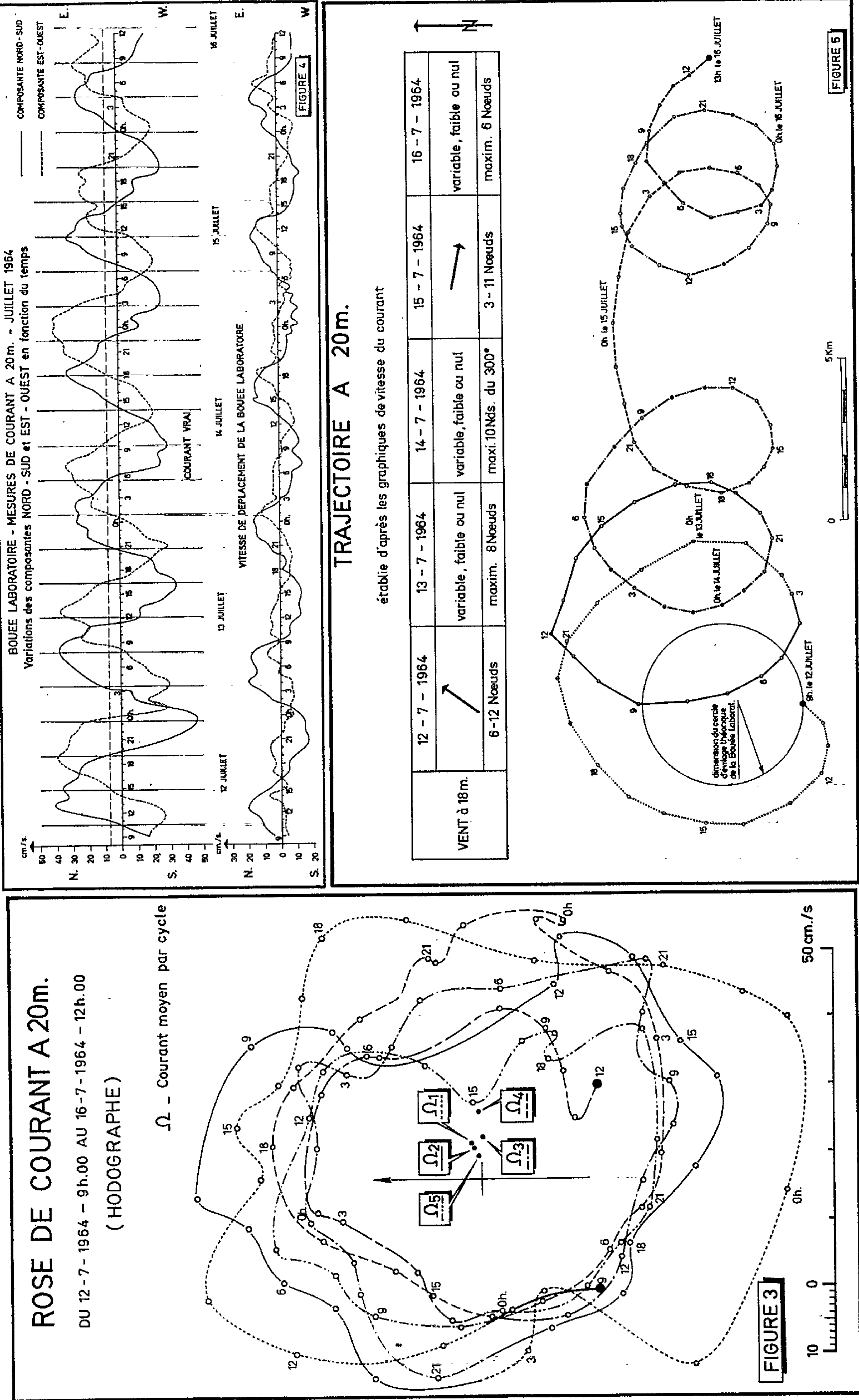
b. Un courant giratoire de l'ordre de 30 cm/s dont la direction tourne régulièrement de 360° en une période moyenne de 17 h 5 mn dans le sens anticyclonique (sens des aiguilles d'une montre dans l'hémisphère Nord); son amplitude horaire est matérialisée par le rayon vecteur joignant le point Ω au point de l'hodographe correspondant. L'ensemble des mesures couvre plus de cinq périodes complètes.

La périodicité du courant giratoire se retrouve clairement dans le déplacement de la bouée (*fig.* 2; *fig.* 4, *en bas*).

La valeur de la période du courant, l'égalité d'amplitude de ses composantes Nord-Sud et Est-Ouest (*fig.* 4, *en haut*), leur décalage de phase d'un quart de période donnent à penser que les oscillations constatées sont des oscillations d'inertie. En effet, à la latitude considérée, la période T vaut 17 h 37 mn et dépasse seulement d'environ 30 mn la périodicité trouvée 17 h 5 mn.

4. On peut tirer un autre élément, en faveur de l'hypothèse des oscillations d'inertie, de l'étude de la trajectoire d'un flotteur fictif entraîné par le courant trouvé et en comparant les oscillations Nord-Sud et Est-Ouest de ce flotteur (*fig.* 5) avec les valeurs théoriques du diamètre du cercle d'inertie $D = V_0/\omega \sin \varphi$, évalué pour chaque cycle à partir de l'amplitude du courant, déduite de la moyenne des amplitudes horaires au cours du cycle. Le tableau suivant donne cette comparaison qui paraît assez remarquable :

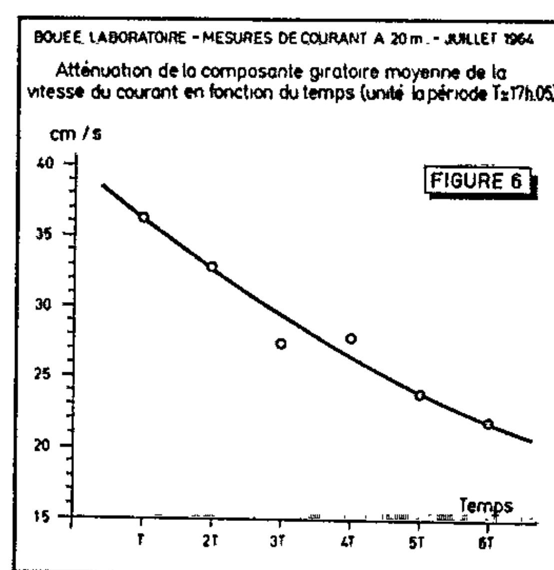
Cycle n°	Amplitude moyenne du courant giratoire (cm/s).	Diamètre théorique du cercle d'inertie correspondant (km).	Amplitude Nord-Sud de la trajectoire réelle (km).
1	36,2	7,24	8,4
2	32,8	6,56	7,8
3	27,4	5,48	5,8
4	27,8	5,56	5,0
5	23,7	4,74	4,7
6	21,7	4,34	4,1



	12 - 7 - 1964	13 - 7 - 1964	14 - 7 - 1964	15 - 7 - 1964	16 - 7 - 1964
VENT à 18m.	↗	variable, faible ou nul	variable, faible ou nul	↗	variable, faible ou nul
	6-12 Nœuds	maxim. 8 Nœuds	maxi. 10 Nds. du 300°	3 - 11 Nœuds	maxim. 6 Nœuds

On sait, en effet, que des oscillations d'inertie apparaissent au cours des régimes transitoires d'établissement ou d'extinction des courants marins, notamment des courants de dérive. Or les observations relatées ici ont commencé deux jours après un fort coup de vent de Nord-Ouest, qui a atteint une vitesse de 50 nœuds et il est assez remarquable (*fig.* 6), qu'on trouve une décroissance régulière de la grandeur du courant giratoire.

5. L'écart entre la période constatée (17 h 5 mn) et la période pendulaire (17 h 37 mn) suggère que le mouvement rencontré pourrait être dû à une autre cause, en particulier à des oscillations propres des eaux du bassin



méditerranéen occidental. Villain (1949) [2], Maloney et Burns (1958) [3] ont avancé, pour la période fondamentale de ce bassin, des valeurs de 14 h et 14,1 h. Quoique ces déterminations soient assez grossières, leur concordance, comme leur écart par rapport à 17 h 5 mn, donnent peu de poids à l'hypothèse de l'oscillation du bassin. Aussi, actuellement, l'hypothèse des oscillations d'inertie paraît-elle être la plus fondée, encore que l'écart des périodes, 17 h 5 mn et 17 h 37 mn, pose un problème que l'obtention de mesures prolongées, dont l'exécution est prévue pour un proche avenir, contribuera à résoudre.

(1) GUSTAFSON et KULLENBERG, *Medd Goteborgs Oceanog. Inst.*, n° 5, Göteborg, 1933; *Sven. Hydr. Biol. Komm. Skr. Ny.*, Ser. n° 13, Lund, 1936.

(2) VILLAIN, *Bull. C. O. E. C.*, 1, novembre 1949, p. 16-19.

(3) MALONEY et BURNS, *A Reappraisal of the Tides of the Mediterranean*, Tech. Rep. n° 61, 1958; U. S. Navy Hydrogr. Office, Washington.

(*Muséum national d'Histoire naturelle, 43, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

BOTANIQUE. — *Structure du limbe et évolution de la lemme au sein du deuxième groupe du genre* Aristida *L.* [1]. *Conséquences d'ordre taxinomique.* Note (*) de M. **Pierre Bourreil**, transmise par M. Henri Humbert.

Dans le deuxième groupe du genre *Aristida* L. [(2), tabl. 2, en face p. 179; (3), p. 213], les espèces de la Section Chætaria (Beauvois) Trinius sont caractérisées par une lemme (glumelle inférieure) sans articulation, se terminant par une arête à trois branches [(7), p. 34-35; (2), *pl.* 1 et p. 66; (*), *pl.* 1, *fig.* A 3]; la lemme des espèces de la Section Streptachne (R. Brown) Domin. est définie par l'absence d'articulation et de branches latérales d'arête [(7), p. 35], ou par l'existence de deux mucrons latéraux au niveau de la trifurcation [(7), p. 35; (*), *pl.* 1, *fig.* C 3 et C 4]. La Section Arthratherum (Beauvois) Reichenbach se différencie de la Section Chætaria par son articulation, limitant inférieurement une colonne d'où rayonnent à l'apex trois branches d'arêtes [(7), p. 34; (*), *pl.* 2, *fig.* F 3].

L'objet de la présente Note est de rattacher les espèces de la Section Chætatia à la Section Streptachne, et d'intégrer dans la Section Arthratherum, *Aristida parvula* Nees (5), anciennement *Stipa parvula* Nees.

L'observation de coupes transversales limbaires dans leur zone suprabasale explicite une structure caractéristique de notre deuxième groupe [(8), (9), (4); (2), p. 161; (3)] : existence d'une double gaine périvasculaire chlorophyllienne (11) dont l'externe est à cellules de taille plus réduite que celles de la gaine interne [(*), Sect. Chætaria : *pl.* 1, *A. ramosa* (*fig.* A 1 et A 2), *A. ramosissima* (*fig.* B 1 et B 2); Section Streptachne : *pl.* 1, *A. orcuttiana* (*fig.* C 1 et C 2), *pl.* 2, *A. ternipes* (*fig.* D 1 et D 2), *A. jorullensis* (*fig.* E 1 et E 2); Sect. Arthratherum : *pl.* 2, *A. funiculata* (*fig.* F 1 et F 2)]. La localisation de la chlorophylle dans ces deux gaines périvasculaires, assez exceptionnelle au sein de la famille des graminées, a encore été signalée chez deux espèces américaines de la Section Streptachne, *A. divergens* Vasey, *A. Schiedeana* Trin. et Rupr. [(7), p. 17]. Ce critère justifie nettement la subordination à titre de Section du genre *Streptachne* au genre *Aristida* [(7), p. 143]. Pour la même raison, le *Stipa parvula* Nees à ligule poilue, doit être transféré à ce même genre [(*), *pl.* 3, *fig.* G 1, G 2, G 3 et G 4].

La morphologie et l'anatomie comparées de la lemme apportent de précieux renseignements permettant de remanier la classification infragénérique.

— Typiquement, la glumelle inférieure d'*A. ramosa* de la Section Chætaria se termine à l'apex par une arête tricuspide [(*), *pl.* 1, *fig.* A 3].

Des coupes transversales sous la trifurcation mettent en évidence trois faisceaux libéro-ligneux, dont un central et deux latéraux [(*), *pl.* 1, *fig.* A 4 et A 5). Ces faisceaux conducteurs s'irradient respectivement dans l'une des branches de l'arête [(*), *pl.* 1, *fig.* A 6].

— Morphologiquement, la lemme des espèces *A. ramosissima* [(*), *pl.*1, *fig.* B 4], *A. orcuttiana* [(*), *pl.* 1, *fig.* C 3], *A. ternipes* [(*), *pl.* 2, *fig.* D 3], pourvue de deux mucrons latéraux plus ou moins apparents, constitue une série de termes de transition entre le type complet, nettement tricuspide (*A. ramosa*) et le type rigoureusement unifide, selon Henrard (*A. jorullensis*) de la Section Streptachne [(*), *pl.* 2, *fig.* E 3]. L'amplitude de variation des dimensions des branches latérales [(*), *pl.* 1, *fig.* B 3], observée sur une même pousse d'*A. ramosissima*, à l'état mature est assez spectaculaire : de 0,3 et 0,5 mm [(*), *pl.* 1, *fig.* B 5 et B 6] à 5 et 9 mm [(*), *pl.* 1, *fig.* B 4]. Les plus petits mucrons latéraux mesurés sur *A. ternipes* atteignent respectivement 40 et 140 μ [(*), *pl.* 2, *fig.* D 5]. Nous avons même découvert sur la face adaxiale de la zone subapicale de la lemme d'*A. jorullensis* une très faible dénivellation bordée d'éléments exodermiques correspondant à des aiguillons [(*), *pl.* 2, *fig.* E 4].

— Anatomiquement, l'étude de coupes transversales de la glumelle inférieure des espèces précitées permet de retrouver sous la trifurcation la trace des trois faisceaux libéro-ligneux [(*), *pl.* 1, *fig.* B 7 et C 5]. Au-dessus de celle-ci, le faisceau médian se développe seul dans la branche centrale de l'arête [(*), *pl.* 1, *fig.* B 8 et C 6]. L'étude par transparence de la course

Explication des Planches.

Planche 1.

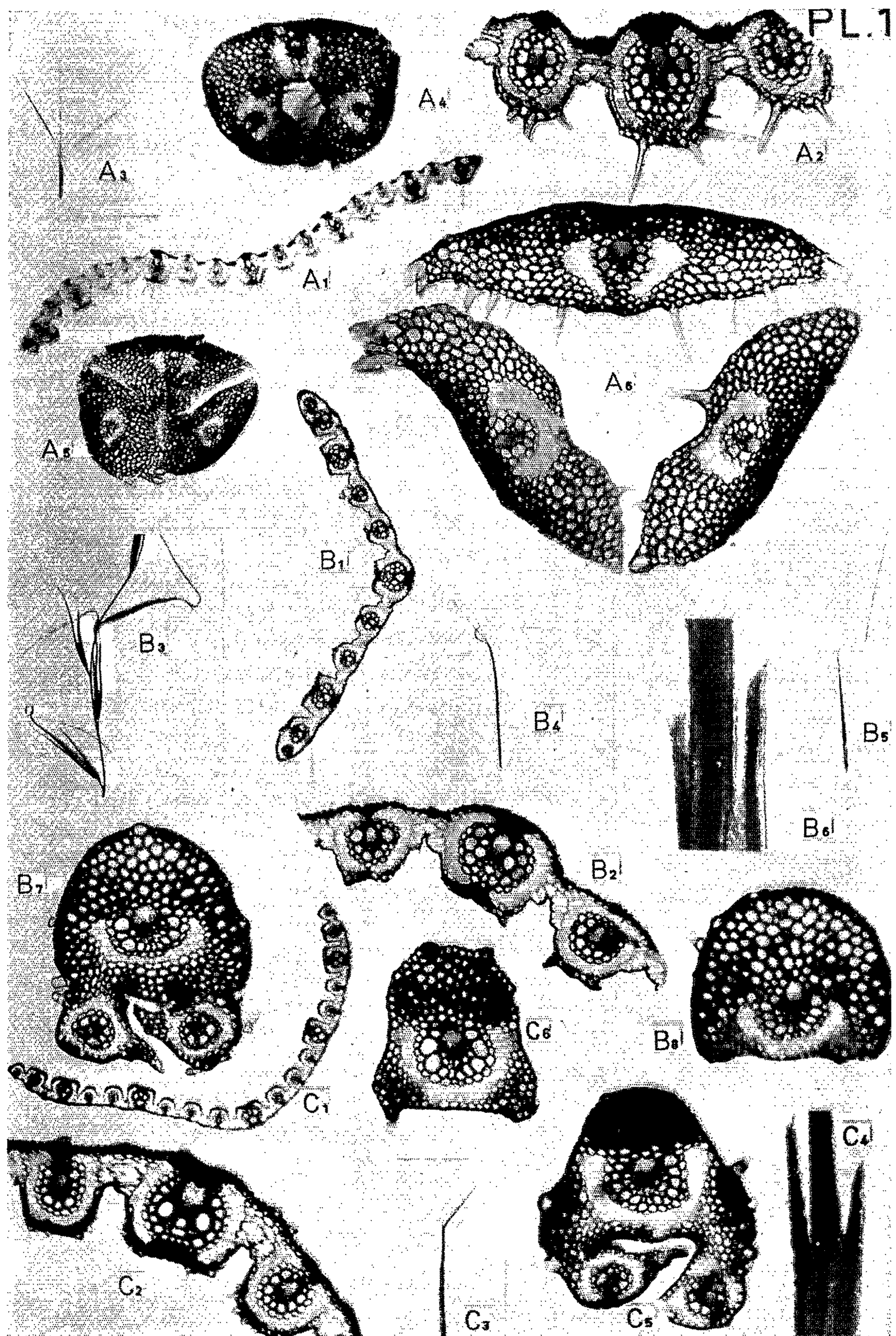
Sect. Chætaria : *A. ramosa*, limbe-*anatomie*, ensemble A 1 (× 35), zone centr. A 2 (× 135); lemme-*morphologie*, A 3 (× 1); anatomie, sous trifurcation A 4 (× 54), niveau trifurc. A 5 (× 54), au-dessus trifurc. A 6 (× 135). — *A. ramosissima*, limbe-*anat.*, ensemble B 1 (× 54), zone centr. B 2 (× 135); lemme-*morph.*, B 3 (× 0,7) montre l'amplitude de variation des branches latérales sur une même panicule, B 4 et 5 (× 1), même remarque pour deux lemmes d'une même pousse, B 6 (× 54), zone trifurc.; *anat.* sous trifurc. B 7 (× 135), au-dessus trifurc. br. centr. B 8 (× 135).

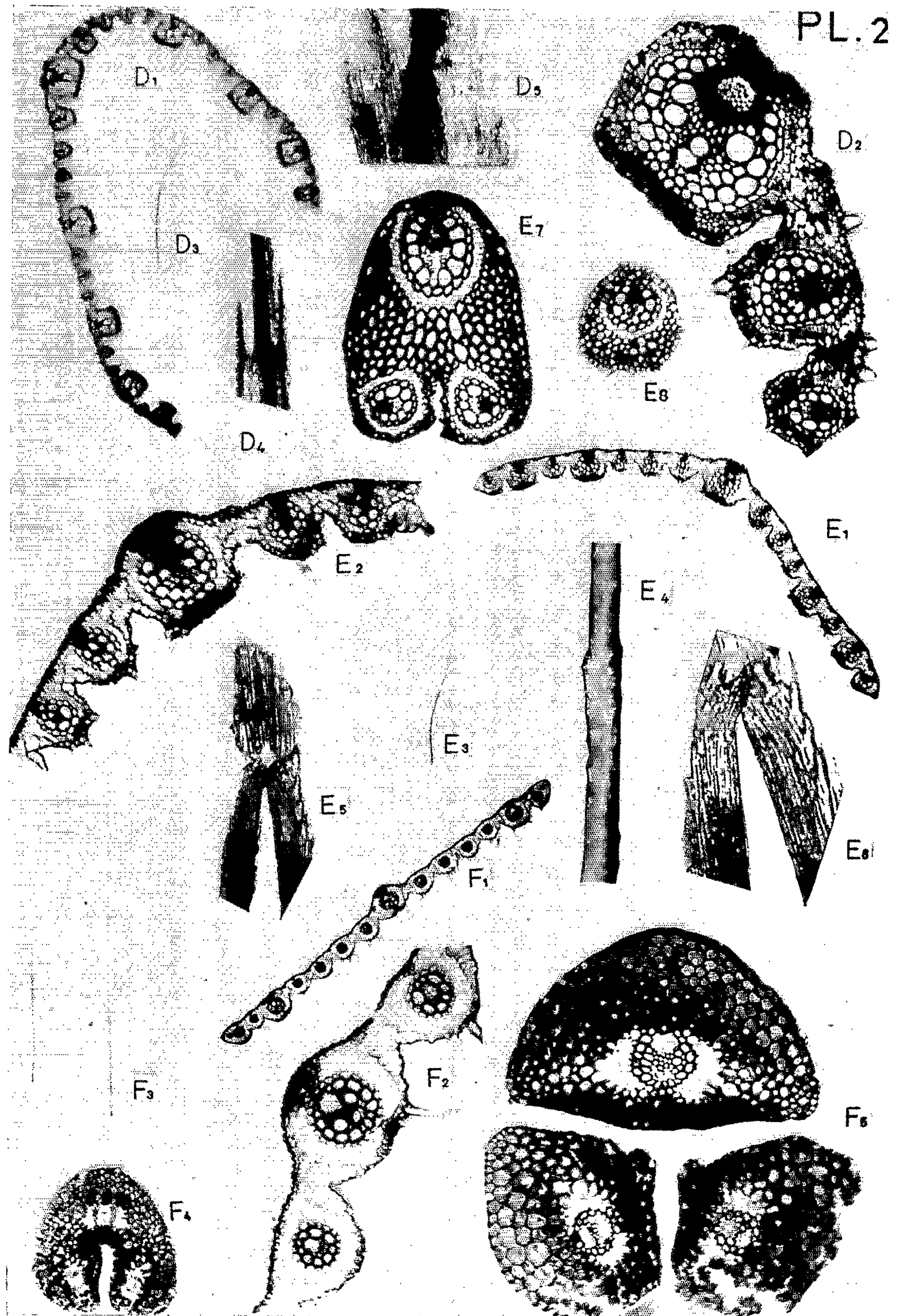
Sect. Streptachne : *A. orcuttiana*, limbe-*anat.*, ensemble C 1 (× 35), zone centr. C 2 (× 135); lemme-*morph.*, C 3 (× 2), zone trifurc. C 4 (× 54); *anat.* sous trifurc. C 5 (× 135), au-dessus trifurc. br. centr. C 6 (× 135).

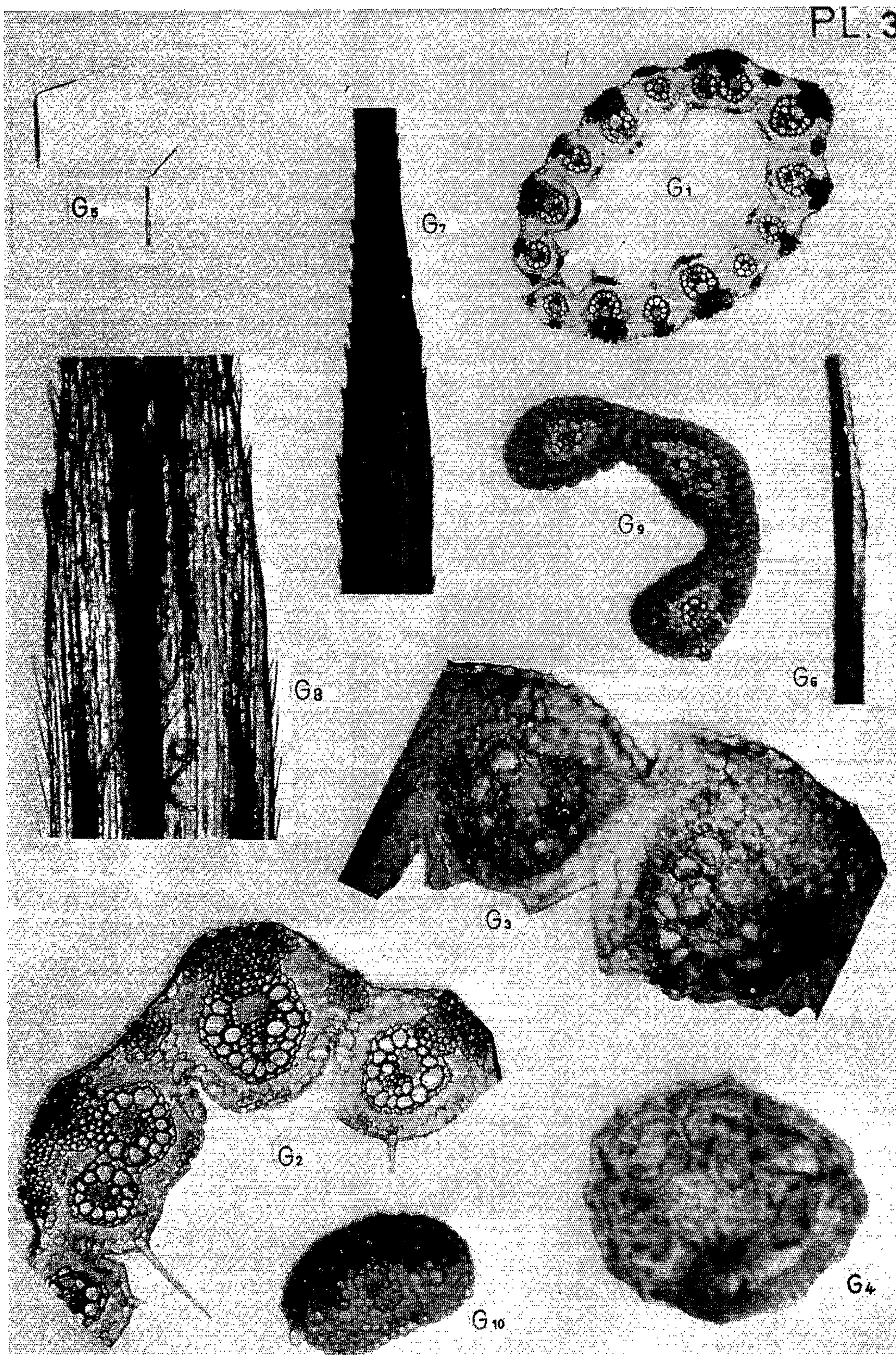
Planche 2.

Sect. Streptachne : *A. ternipes*, limbe-*anat.*, ensemble D 1 (× 35), zone centr. D 2 (× 135); lemme-*morph.* D 3 (× 1), niveau trifurc. branches latérales vascularisées D 4 (× 54) ou br. lat. non vasc. et remarquer à droite le mucron de 40μ, D 5 (× 135). — *A. jorullensis*, limbe-*anat.*, ensemble E 1 (× 54), zone centr. E 2 (× 135); lemme-*morph.*, E 3 (× 0,6), E 4 (× 50), montrant une excroissance à 1 cm au-dessous de la lettre E, E 5 (× 54), coupe longitudinale montrant un moignon de br. lat. à gauche, E 6 même figure que E 5, mais au × 135; *anat.* sous bifurc. E 7 (× 135), au-dessus bifurc. br. centr. E 8 (× 135).

Sect. Arthratherum : *A. funiculata*, limbe-*anat.*, ensemble F 1 (× 35), zone centrale F 2 (× 135); lemme-*morph.*, F 3 (× 0,5), zone d'articulation (rupture) visible au niveau du bas de la lettre F; *anat.* sous trifurc. F 4 (× 54), au-dessus trifurc. F 5 (× 135).


PL.1
A1
A2
A3
A4
A5
A6
B1
B2
B3
B4
B5
B6
B7
B8
C1
C2
C3
C4
C5
C6


PL. 2
D1
D5
D2
E7
D3
E8
D4
E1
E2
E4
E3
E5
E6
F1
F2
F3
F5
F4


PL. 3
G1
G2
G3
G4
G5
G6
G7
G8
G9
G10

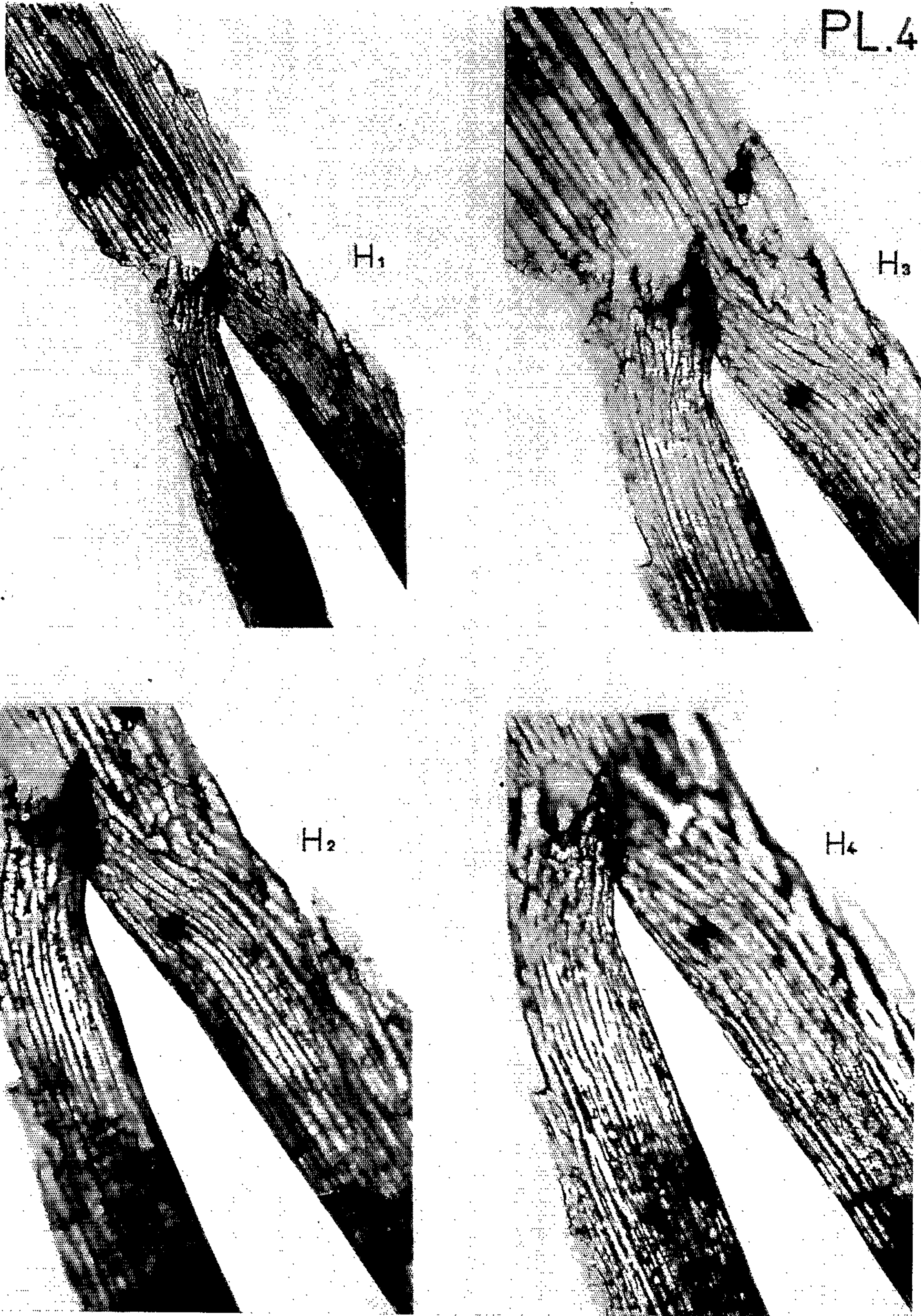

PL.4
H₁
H₃
H₂
H₄

Planche 3.

Stipa parvula Nees : LIMBE-*anat.* ensemble G 1 (× 54), zone centr. G 2 (× 135) et G 3 (× 235) montrant les taches de chlorophylle dans les deux gaines périvasculaires. G 4 (× 470), même remarque pour un faisceau de nervure de deuxième ordre; LEMME-*morph.*, G 5 (× 2), remarquer la rupture à droite correspondant à la zone d'articulation, G 6 (× 38) vue de profil de la partie médiane de la lemme déroulée dans l'eau bouillante, G 7 (× 54) même partie vue de face, G 8 même zone au × 135, remarquer l'arrêt de la vascularisation latérale sous la lettre G; *anat.*, G 9 (× 235) zone médiane à trois faisceaux, G 10 (× 235) zone subapicale à un faisceau (faisc. centr.).

Planche 4.

A. jorullensis, LEMME : coupe longitudinale au niveau du point de trifurcation, parallèle au sillon adaxial, en H 1 (× 130) observer le moignon de branche latérale de 52 μ à gauche, en H 2 et 3 (× 235) mise au point sur le côté droit de l'image montrant les sinuosités des cellules épidermiques et l'absence de moignon, en H 4 (× 235) mise au point sur la vascularisation latérale (spirales de lignine) visible de part et d'autre du sillon adaxial dans la partie inférieure.

de la vascularisation montre que les faisceaux latéraux ne se développent que dans les mucrons d'une certaine importance [(*), *A. ternipes*, *pl.* 2, *fig.* D 4 et D 5]. L'architecture vasculaire en coupes transversales de la lemme d'*A. jorullensis* [(*), *pl.* 2, *fig.* E 7 et E 8], est d'un mode identique à celui observé sur la lemme d'*A. orcuttiana* à mucrons assez rudimentaires [(*), *pl.* 1, *fig*, C 5 et C 6]. Ces deux derniers types de glumelle inférieure ne différeraient donc que par la présence ou l'absence de mucrons latéraux. En fait, une coupe longitudinale effectuée dans la zone supra-terminale des faisceaux latéraux de la lemme d'*A. jorullensis* met en évidence d'un côté, une excroissance de 52 μ, terminée par des aiguillons et correspondant à un moignon de branche latérale [(*), *pl.* 2, *fig.* E 5 et E 6; *pl.* 4, *fig.* H 1, H 2, H 3 et H 4]. Étant donné la structure condupliquée de cette pièce florale [(*), *pl.* 2, *fig.* E 7], la dénivellation à laquelle nous avons précédemment fait allusion [(*), *pl.* 2, *fig.* E 4], semble donc due à l'avortement des branches latérales d'arête.

Il devient donc aisé de concevoir le passage du type de lemme tricuspide aux types bifide et unifide avec ou sans excroissance, et c'est en raison de cette interprétation que nous décidons le transfert des espèces de la Section CHÆTARIA à la Section STREPTACHNE qui lui est légalement antérieure.

Dans quelle Section du genre *Aristida* incorporer l'*Aristida parvula* Nees ? Du point de vue morphologique, la lemme de cette espèce ne diffère de celle d'*A. funiculata* (Sect. ARTHRATHERUM) que par l'absence rigoureuse de branches latérales d'arête [(*), comparer, *pl.* 3, *fig.* G 5, G 6, G 7 et *pl.* 2, *fig.* F 3]. Sous l'angle de l'anatomie, la course de l'appareil vasculaire de la glumelle inférieure d'*A. funiculata* [(*), *pl.* 2, *fig.* F 4 et F 5], est identique à celle décrite sur la lemme d'*A. ramosa* [(*), *pl.* 2, *fig.* B 7 et B 8]. De plus, la même mise en parallèle peut être établie pour les espèces *A. jorullensis* [(*), *pl.* 2, *fig.* E 7 et E 8] et *A. parvula* Nees [(*), *pl.* 3, *fig.* G 9 et G 10]. En conséquence, un raisonnement similaire à celui invoqué pour

le transfert des espèces de la Section CHÆTARIA à la Section STREPTACHNE, nous autorise — en dépit ici de l'absence d'une série d'espèces intermédiaires — à intégrer l'*A. parvula* Nees dans la Section ARTHRATHERUM.

En définitive, cette étude du limbe et de la lemme du genre *Aristida* impose une composition et une diagnose nouvelles de notre second groupe dont voici la libellé :

— Sect. ARTHRATHERUM (Beauvois) Reichenbach emend. Bourreil : lemme à articulation au bas de la colonne, à arête tricuspide ou unifide.

— Sect. PSEUDARTHRATHERUM Chiovenda : lemme à articulation au sommet de la colonne, à arête tricuspide.

— Sect. STREPTACHNE (R. Brown) Domin. emend. Bourreil : lemme sans articulation, avec ou sans colonne, à arête, soit *tricuspide* avec branches latérales plus ou moins développées, soit *bifide* — l'une des branches latérales ayant avorté —, soit enfin *unifide* et pourvue ou dépourvue d'excroissance adaxiale.

— Sect. PSEUDO-CHÆTARIA Henrard : lemme à articulation, sans colonne, à arête tricuspide.

L'idée de filiation entre lemme à arête tricuspide et lemme à arête unifide suscite la recherche de la structure ancestrale de la partie apicale de la glumelle inférieure. Les travaux que nous poursuivons sur le limbe nous suggèrent une structure ancestrale tricuspide de l'apex de la lemme du genre *Aristida*, structure que nous concevons également chez les ancêtres du genre *Stipa*. Autrement dit, dans la lignée phylogénique, l'évolution de l'arête des *Aristida* et des *Stipa* se serait effectuée dans le sens de la régression des branches latérales plutôt que dans le sens de leur progression. Cette interprétation toute personnelle, rejoint le schéma hypothétique de Pellissier sur « *l'ontogenèse vasculaire de la feuille de Bupleurum fruticosum, son interprétation* ».

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(¹) Les astéristiques renvoient à la présente Note.

(²) BOURREIL, *Inst. Rech. Sah.*, Alger, Mém. n° 6, 1962, p. 59-202.

(³) BOURREIL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 213.

(⁴) BROWN, *Bot. Gaz.*, 119, n° 3, 1958, p. 132-137.

(⁵) DE WINTER, *J. Fed. Herb.*, Salisbury, *Kirkia*, 3, 1963, p. 132-137.

(⁶) DUVAL-JOUVE, *Mém. Acad. Sc. Montpellier*, 8, 1872, p. 33-78.

(⁷) HENRARD, *Mededeel. van's Rijks Herb.*, Leiden, 1929, p. 1-325.

(⁸) HOLM, *Beih. Bot. Cbl.*, 11, 1901-1902, p. 101-133.

(⁹) LOMMASSON, *Phytomorph.*, 7, nos 3, 4, 1957, p. 364-370.

(¹⁰) PELLISSIER, *Bull. Soc. Pharm. Marseille*, 11, n° 44, 1962, p. 1-7.

(¹¹) A l'exception des figures G 3 et 4 [(*), *pl.* 3], les silhouettes limbaires de nos planches proviennent d'un matériel traité à l'hypochlorite de sodium; pour ces dernières, le critère de la chlorophylle a été vérifié sur d'autres préparations non présentées ici.

(*Laboratoire de Biologie végétale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la sexualité et l'alternance de générations d'une Phéophycée : le* Striaria attenuata. Note (*) de Mme **Bernadette Caram**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude, en culture, du *Striaria attenuata* permet de schématiser, pour cette espèce, le double cycle suivant : les zoïdes des sporocystes uniloculaires peuvent, après méiose, copuler entre eux. Les zygotes formés engendrent, en un cycle court, monogénétique, la plante adulte. Les zoïdes peuvent, d'autre part, germer directement en un prothalle filamenteux produisant des organes pluriloculaires. Les zoïdes de ces derniers copulent à leur tour et produisent un protonema porteur de plantes délophycées de *Striaria*, réalisant ainsi un cycle digénétique.

En 1929, M. Knight (1) publiait pour la première fois des observations sur le comportement comme gamètes des zoïdes libérés par les sporocystes uniloculaires de l'*Ectocarpus siliculosus*. Elle décrivait la coexistence de deux cycles de types différents dans une même espèce, résumant ainsi le résultat de ses cultures faites, successivement, en Angleterre puis à Naples. Les observations de Knight avaient été accueillies, à l'époque avec un certain scepticisme. Mais, de nouvelles observations ont été faites, depuis, confirmant la possibilité d'une copulation entre des zoospores qui, jusque-là, étaient considérées comme strictement asexuées. Fritsch (2) présente l'éventualité d'un tel phénomène comme un exemple d'extrême réduction par élimination du gamétophyte ; et, dans deux Ouvrages récents, Chadefaud (3) et Feldmann (4) admettent les faits décrits par Knight comme une variation possible du cycle des Phéosporées.

Le *Striaria attenuata*, qui rentre dans un de ces cas, est une algue brune filamenteuse, appartenant à l'ordre des Dictyosiphonales; on ne lui connaît que des sporocystes uniloculaires. Il se rencontre fréquemment dans l'Atlantique et la mer du Nord; quelques auteurs l'ont signalé en Méditerranée. Sur les côtes françaises, il est représenté par ses deux variétés : *attenuata* et *fragilis*.

Les premières cultures de cette espèce ont été réalisées par Kylin (5), en Suède, avec la forme *attenuata*. Il a obtenu un développement direct des zoïdes qui ont formé un thalle rampant, très ramifié, lequel a produit, un mois plus tard et sans génération intermédiaire, des plantules de *Striaria*. Pour Kylin, ce cycle est entièrement monogénétique et diploïde par apoméiose, d'où la disparition de la sexualité dans cette espèce.

Nos cultures, établies à partir des deux formes, provenant des côtes bretonnes de la Manche, ont donné des résultats très différents de ceux de Kylin et nous autorisent à décrire un nouveau cas de déroulement simultané de deux cycles de caractère opposé, dans une même espèce.

Les zoïdes à l'origine des cultures montrent, dès leur émission du zoïdocyste, une grande variation de taille. Ils sont ovales biflagellés, possèdent un chromatophore porteur d'un pyrénoïde et d'un stigma, ainsi qu'une masse de physodes très fins et de très gros globules lipidiques.

Ceux qui germent produisent un thalle filamenteux rampant et abondamment ramifié. Quelques semaines plus tard, sur des rameaux dressés, ces thalles donnent des zoïdocystes pluriloculaires de grande taille, généralement à plusieurs séries de logettes, qui libèrent des zoïdes cytologiquement semblables à ceux des zoïdocystes uniloculaires, avec les mêmes variations de taille. Ces zoïdes peuvent copuler entre eux et

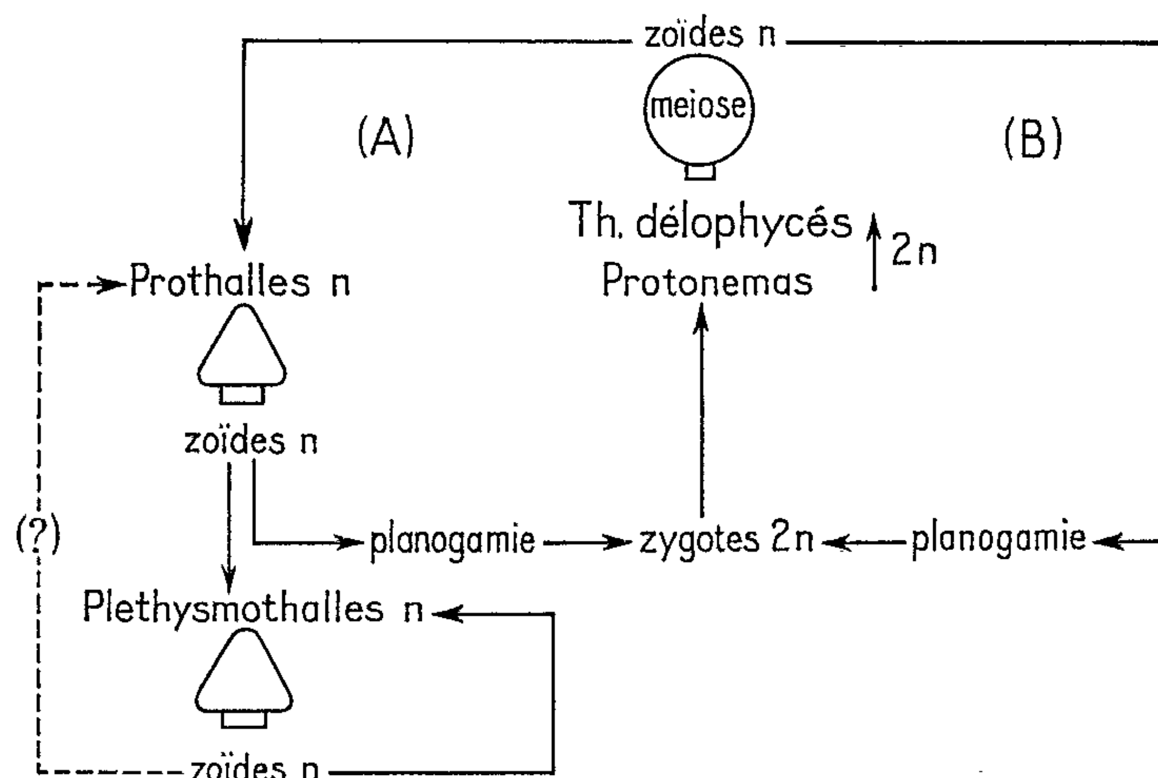


Schéma du double cycle manifesté dans nos cultures par le *Striaria attenuata*.
(A) Cycle digénétique diplohaplophasique. (B) Cycle monogénétique diploïde.

reconstituer ainsi environ six mois plus tard, par l'intermédiaire d'un protonéma plus ou moins développé, la plante délophycée : il y a alors une alternance du type *Dictyosiphon*, alternance devenue classique depuis sa découverte par Sauvageau. Ils peuvent aussi redonner, parthéno-génétiquement, des prothalles identiques à ceux dont ils sont issus et porteurs, à nouveau, d'organes pluriloculaires : ils se comportent alors comme des spores directes, assurant la reproduction directe des prothalles, et ce phénomène se répète, parfois, durant de nombreuses générations.

Quant aux zoïdes, provenant également des zoïdocystes de la plante délophycée, qui se comportent comme des gamètes ils copulent aussitôt après leur libération, par planogamie isogame ou anisogame. Cette planogamie est consommée en quelques secondes; le zygote ne s'arrondit, toutefois, qu'après 20 ou 30 mn de mouvements irréguliers et incessants, durant lesquels il peut nager assez loin. A ce moment, ses flagelles ont entièrement disparu et il se fixe à la lame où il germe quelques heures plus tard en un filament unique. Ce filament rampant se développe et se ramifie tout à fait comme les prothalles mais, environ quatre ou cinq

semaines plus tard, de petites plantes de *Striaria* naissent un peu partout sur les rameaux dressés de ces thalles qui sont donc des protonémas. Cette deuxième possibilité de reproduction, en culture, du sporophyte, correspond à un cycle monogénétique court, en apparence semblable à ce qu'obtenait Kylin en Suède.

L'étude caryologique de la plante mère, récoltée très jeune, nous a révélé des stades de méiose dans les cellules initiales des zoïdocystes uniloculaires. Dans un de ces zoïdocystes, à un stade plus avancé, il a été possible de compter, au moment de la mitose, une dizaine de chromosomes. De même dans un zoïde sur le point de germer. Enfin, de nombreuses divisions végétatives, dans la fronde adulte confirment ces premiers résultats en montrant un nombre diploïde de 20 à 22 chromosomes.

En conclusion, le *Striaria attenuata* possède, en France, un cycle de reproduction bivalent qui se traduit par les deux possibilités suivantes (*fig.*), ces deux possibilités étant parallèles et constantes dans chaque culture :

1. Une alternance de générations entre un sporophyte diploïde (plante délophycée), porteur de zoïdocystes uniloculaires, où se produit la méiose, et un gamétophyte haploïde (prothalle), porteur de gamétocystes pluriloculaires, dont les zoïdes copulent pour redonner le sporophyte. Accessoirement, ces zoïdes peuvent germer parthénogénétiquement et se développer en nouveaux prothalles porteurs d'organes pluriloculaires, ceci pendant un nombre indéterminé de générations;

2. Une génération comportant seulement le sporophyte diploïde dont les zoïdocystes uniloculaires produisent, avec méiose, des zoïdes qui se comportent comme des gamètes, pouvant copuler entre eux. Ici, l'état haploïde est limité aux zoïdes.

Il faut ajouter que, si le premier type de cycle représente la majorité des cas, le deuxième s'est manifesté, dans toutes les cultures, dans la proportion non négligeable de 30 à 40 %.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 56, n° 2, 1929, p. 307-332.

(2) *The structure and reproduction of the Algæ*, Cambridge University Press, 2, 1952, p. 128.

(3) *Traité de Botanique*, Masson, Paris, 1, 1960, p. 275.

(4) *Précis de Botanique*, Masson, Paris, 1963, p. 189-190.

(5) *Lunds Univ. Arsskr. N. F.*, 30, 2, n° 9, 1934.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Anisotropie optique et structure des dépôts membranaires callosiques.* Note (*) de M. **Luc Waterkeyn**, transmise par M. Pierre Martens.

Les dépôts de callose, normalement isotropes, peuvent devenir anisotropes dans certaines conditions. L'orientation de l'ellipse des indices se superpose à celle d'une structure microscopique fine, révélée après l'hydrolyse des dépôts *in vitro* et leur dégradation enzymatique *in vivo*.

Dès 1880, Wilhelm avait constaté l'isotropie optique des dépôts calleux des tubes criblés de *Vitis* [1]. Cette donnée avait été confirmée ensuite par plusieurs auteurs pour des dépôts callosiques d'origine différente [[2], [3], [4]].

Selon Küster (1951) cependant, certains cals de tubes criblés de la Courge posséderaient une faible mais réelle biréfringence, dont le signe est, le plus souvent, opposé à celui des parois criblées pecto-cellulosiques [5]. Müller-Stoll et Lerch (1957) ont confirmé partiellement cette dernière observation, notamment sur les cribles latéraux [6].

Nous-même avions constaté que l'intine externe callosique du pollen de Pin, isotrope à l'état hydraté, devenait biréfringente à l'état déshydraté [[7], [8]]. Sur le même objet, Sitte (1960) avait déjà observé la biréfringence de cette couche membranaire; mais il la croyait, à tort, formée de lipoïdes [9]. En 1963, suite à nos observations, il en reconnaissait la nature callosique et notait, en outre, la biréfringence, après déshydratation, des cals de tubes criblés de *Cucurbita* [10]. L'isotropie optique de la callose était donc nettement remise en question.

Nous avons réalisé de nouvelles observations en lumière polarisée sur trois types différents de dépôts : intine externe du pollen de Pin, cal de tube criblé de Courge et « paroi spéciale » microsporocytaire de *Lavatera*. Nous résumons ici les résultats de cette étude, qui sera publiée *in extenso* dans la revue *La Cellule*.

1° Isotropes à l'état hydraté et gonflé, ces trois sortes de dépôts deviennent fortement anisotropes lorsqu'ils sont déshydratés et observés dans un liquide hydrophobe. La direction suivie par l'indice de réfraction élevé ($n\gamma$) est toujours perpendiculaire aux couches concentriques d'apposition (*fig.* 1 et 5). Une réhydratation, accompagnée d'un gonflement, rendra les couches isotropes.

2° Imbibés par des liquides à caractère polaire accusé, ces mêmes dépôts deviennent également biréfringents. La direction suivie par $n\gamma$ est, ici encore, perpendiculaire aux couches (*fig.* 2 et 4).

3° Plusieurs réactifs et solutions colorantes, qui imbibent facilement les couches callosiques, leur confèrent aussi une anisotropie optique élevée, de signe variable. Ces phénomènes sont particulièrement apparents avec la coralline sodée, le rouge Congo et la solution iodée de Lugol.

4° Une action mécanique (traction ou pression), agissant sur les dépôts de callose imprégnés par les liquides cités plus haut (*cf.* 2° et 3°), modifie de manière spectaculaire l'intensité et le signe de leur biréfringence.

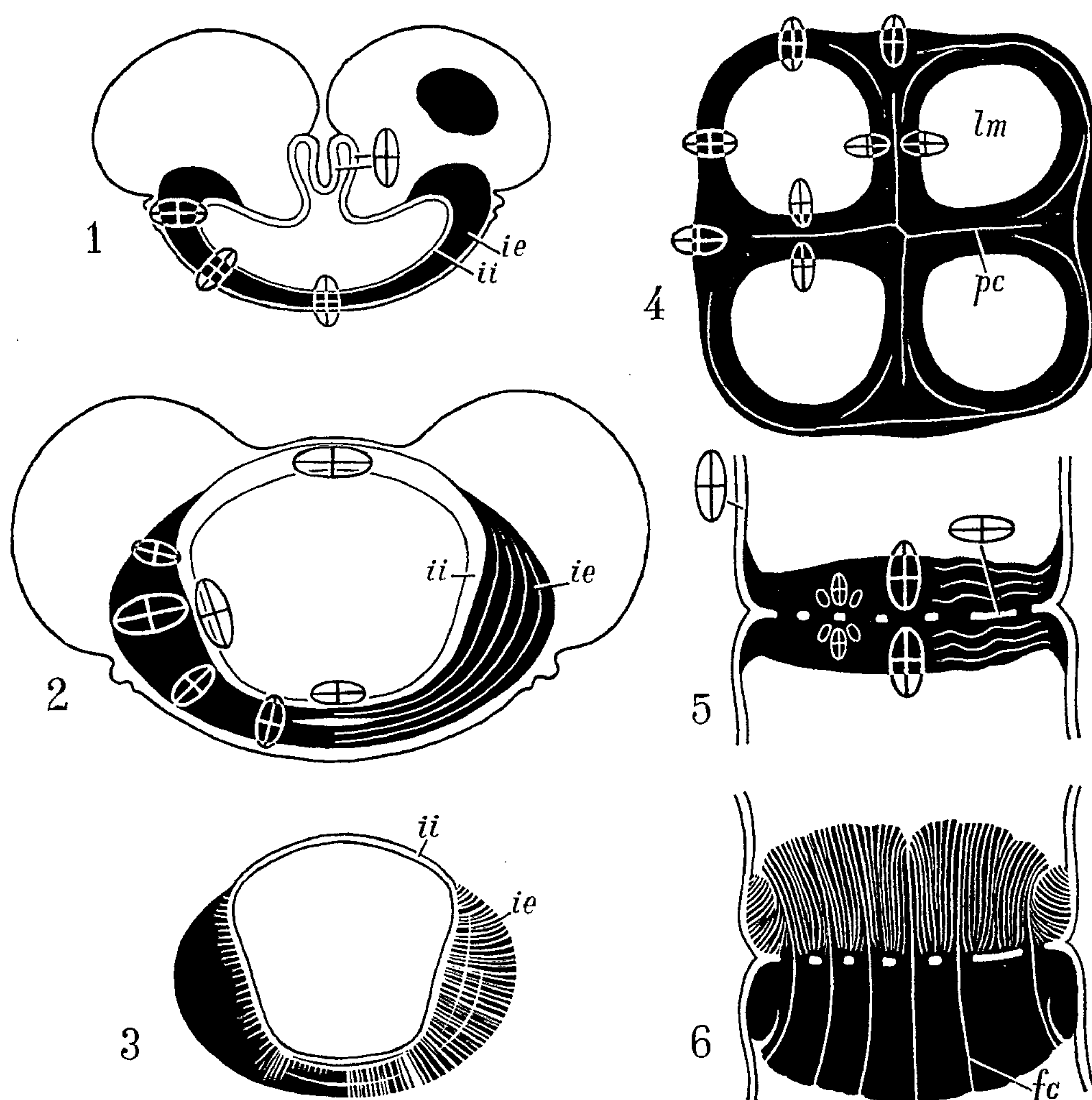


Fig. 1. — *Pinus ayacahuite* Ehren., grain de pollen, déshydraté et observé dans un liquide hydrophobe (toluol, benzoate de méthyle, etc.). Sur cette figure, comme sur les suivantes, la callose est figurée en noir plein. Le grand axe des ellipses des indices suit la direction de $n\gamma$. *ie*, intine externe callosique; *ii*, intine interne cellulosique; le contour seul de l'exine est figuré.

Fig. 2. — Id., le même grain, observé dans un liquide « polaire » (glycérine, monoéthanolamine, agent mouillant, etc.).

Fig. 3. — Id., intine isolée, traitée par de l'acide chlorhydrique dilué à chaud; hydrolyse de la callose.

Fig. 4. — *Lavatera* sp., « paroi spéciale » microsporocytaire observée dans la glycérine; *pc*, plaque cellulaire enrobée; *lm*, logette microsporale.

Fig. 5. — *Cucurbita pepo* L., cal d'un tube criblé, déshydraté et observé dans le toluol.

Fig. 6. — Id., le même cal traité par de l'acide chlorhydrique dilué à chaud; hydrolyse de la callose; stries anticlines figurées uniquement dans la partie supérieure du cal. *fc*, filament connecteur.

Pour rendre compte de ces constatations, plusieurs explications peuvent être tentées.

I. Il est maintenant établi que ces couches ne contiennent ni lipides ([8]), ni cellulose ([9]). Par contre, la fraction callosique, isolée par Bouveng (1963) du pollen de Pin, serait fortement contaminée par une substance non hydrocarbonée (teneur en azote : 11 %) ([11]). Nous avons nous-même vérifié une réaction positive au bleu de bromophénol mercurique, au niveau des trois types de dépôts étudiés. On peut donc se demander si une protéine ne serait pas associée à tout dépôt de callose et, dès lors, si elle ne pourrait interférer sur le comportement optique de ceux-ci.

II. D'autre part, les faits décrits ci-dessus au 2° peuvent s'expliquer en admettant une adsorption orientée des liquides polaires par le gel callosique (B. d'adsorption). Il en serait de même des colorants cités au 3° (« Farbungsdoppelbrechung »). Il faut exclure l'intervention de biréfringence de tension pure (effet photoélastique) dans le cas de gels fortement hydratés. Par contre, des déformations plastiques, suite à des actions mécaniques citées au 4°, peuvent entraîner une orientation plus parfaite des molécules adsorbées (B. d'orientation).

En vue de vérifier s'il y a biréfringence de forme, des essais d'imbibition par les liquides d'indice croissant ont été réalisés. Mais les dépôts callosiques subissent alors des changements considérables de volume et, de plus, ne se laissent pas pénétrer par tous les liquides. Dès lors, il n'a pas été possible d'évaluer, par cette méthode, la part à attribuer tant à la porosité du gel qu'à sa biréfringence propre.

III. Une dépendance aussi étroite de la biréfringence globale des couches callosiques vis-à-vis de leur état d'hydratation, bien qu'assez énigmatique, pourrait s'expliquer si biréfringence de forme et biréfringence propre étaient ici de signe opposé. A l'état hydraté et gonflé, les couches seraient isotropes parce que les deux types de biréfringences se compenseraient mutuellement. Par contre, à l'état déshydraté et contracté, seule serait en cause la biréfringence propre des dépôts.

Mais une difficulté persiste. En effet, il est difficile de concevoir, pour des couches membranaires formées par apposition, un système d'espaces intermicellaires et une disposition des chaînes macromoléculaires qui rendent compte de l'orientation constatée de l'ellipse des indices. Or d'autres observations ont montré que la direction de $n\gamma$, dans ces dépôts d'origine pourtant très différente, se superposait à celle d'une structure microscopique fine.

En effet, si nous soumettons à l'hydrolyse *in vitro* les dépôts callosiques du Pin ou de la Courge, la dégradation des couches s'effectue toujours selon des secteurs ou des stries orientés de manière strictement anticline (*fig.* 3 et 6). Dans ces deux cas également, la dégradation enzymatique *in vivo* s'opère suivant le même modèle ([12]).

Il est évident qu'une relation étroite doit exister entre l'orientation révélée par l'hydrolyse et l'infrastructure même des dépôts callosiques. Toute hypothèse concernant cette infrastructure devra tenir compte des images constatées de dégradation et être compatible avec nos données relatives à la biréfringence.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) K. Wilhelm, *Beitr. z. Kenntnis d. Siebröhrenapparates...*, Verl. Engelmann, Leipzig, 1880, p. 36.
(2) W. Eschrich, *Protoplasma*, 47, 1956, p. 487.
(3) A. Frey-Wyssling, W. Epprecht et G. Kessler, *Experientia*, 13, 1957, p. 22.
(4) G. Kessler, *Schweiz. Bot. Gesellsch.*, 68, 1958, p. 5.
(5) E. Küster, *Zeitschr. f. wiss. Mikrosk.*, 60, 1951, p. 157.
(6) W. Müller-Stoll et G. Lerch, *Flora*, 144, 1957, note p. 328.
(7) P. Martens et L. Waterkeyn, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1390.
(8) P. Martens et L. Waterkeyn, *Cellule*, 62, 1962, p. 171.
(9) P. Sitte, *Grana Palynologica*, 2, 1960, p. 16.
(10) P. Sitte, *Ibid.*, 4, 1963, p. 41.
(11) H. Bouveng, *Phytochemistry*, 2, 1963, p. 341.
(12) L. Waterkeyn, *Pollen Physiol. a. Feriliz.*, Sympos. Nimègue, 1963, p. 52.

(*Laboratoire de Cytologie et de Botanique, Institut Carnoy, Louvain, Belgique.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de la formation et du fonctionnement des bourgeons axillaires chez le* Stapelia variegata *L.* Note (*) de Mme **Gisèle Jónsson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

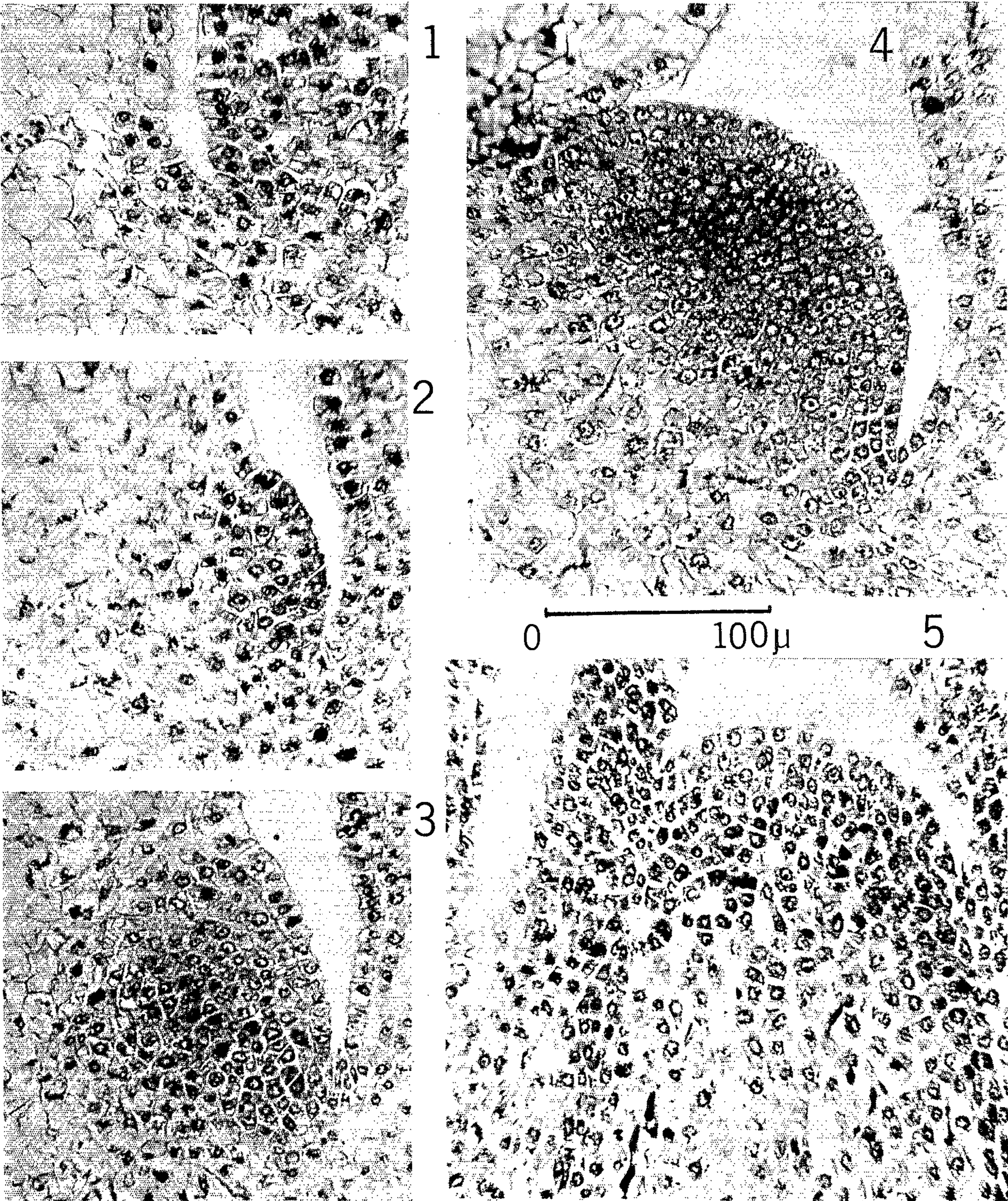
Chez le *Stapelia variegata* L., les bourgeons axillaires se constituent indépendamment du point végétatif terminal, par dédifférenciation de cellules, sur la face ventrale de la feuille axillante. Le nouvel apex peut, soit entrer en repos après avoir édifié quatre feuilles, soit se développer en un rameau, dans des circonstances précises.

Dans une Note précédente [1] nous avons mis en évidence et précisé le fonctionnement de l'anneau initial des pousses normales d'une Asclépiadacée, le *Stapelia variegata* L. La naissance et le développement des bourgeons axillaires de cette espèce offrent des particularités intéressantes, expliquant la morphologie externe de cette plante cactoïde.

1. Naissance et formation des bourgeons axillaires sur une tige normale du *Stapelia variegata*. — Chez le *Stapelia variegata*, les primordiums gemmaires apparaissent généralement à la base des 9e et 10e feuilles à partir du sommet, face aux segments foliaires des feuilles 5 et 6 (*fig.* 1). L'apex, en aire maximale, construit les initiums foliaires 1^i et 2^i, encadrés par les feuilles 5^F et 6^F. Les segments foliaires 5^{sf} et 6^{sf}, formant les très jeunes entre-nœuds, possèdent des cellules à gros noyaux (*ce*, *fig.* 2, *phot.* 1), indice d'un état assez méristématique. Des mitoses anticlines (*ma*, *fig.* 2, *phot.* 1), dans l'assise épidermique, soulignent l'élongation récente du segment foliaire. *Le bourgeon* (*b*, *fig.* 1) *naît sur la face ventrale des feuilles* 9^F *et* 10^F, occupée par des cellules parenchymateuses à grande vacuole unique et dont le noyau possède un petit nucléole. Dans l'assise épidermique (*ae*, *fig.* 2, *phot.* 1) et sous-épidermique (*ase*), quelques cellules se dédifférencient. L'existence de gros noyaux (5 μ de diamètre) à nucléoles volumineux (1,4 à 1,8 μ de diamètre), de petites vacuoles et de nombreuses mitochondries affirme le caractère méristématique qu'elles prennent. *La naissance du bourgeon est donc nettement localisée dans les deux assises externes de la face ventrale de la feuille axillante.* Cet îlot de quelques cellules nées par dédifférenciation va s'étendre et participer à l'*édification du primordium gemmaire.* Les premières mitoses intéressent l'assise sous-épidermique qui se divise périclinalement (*ase*, *fig.* 3, *phot.* 2). La dédifférenciation atteint un nombre important de cellules. Un massif méristématique est mis en place. Par des mitoses profondes, péricline et anticlines, (*mpr*, *fig.* 4, *phot.* 3) il augmente

Explication de la Planche.

Photographies : 1, même légende que la figure 2; 2, même légende que la figure 3; 3, même légende que la figure 4; 4, même légende que la figure 6; 5, bourgeon ayant formé quatre feuilles et dont l'apex est au repos.


1
2
3
4
5
0
100μ

rapidement de volume. Corrélativement à cet accroissement, l'assise épidermique présente de nombreuses mitoses anticlines (*ma*). Ce massif gemmaire nouvellement constitué ne montre *aucune zonation* vraiment décelable. Puis des mitoses périclines régulières s'observent dans la deuxième assise sous-épidermique, tandis que des cellules méristématiques constituent latéralement deux massifs distincts. Des relevés mitotiques (*fig.* 5) effectués dans un plan perpendiculaire au plan envisagé pour les figures 1, 2, 3 et 4, mettent en évidence la *zonation caractéristique du point végétatif*, très légèrement bombé : les deux assises de la tunica dont la plus superficielle présente des divisions seulement anticlines (*t*); latéralement cinq à six rangées de cellules méristématiques : l'anneau initial (*ai*); un méristème médullaire, issu des divisions de l'assise sous-épidermique axiale (*mm*); un petit territoire axial, constitué par des cellules sans ordre apparent, le corpus (*c*). Ce point végétatif présente une structure identique à celle de l'apex principal ([1]). Il entre alors dans sa *phase fonctionnelle.*

L'initiation des deux premières feuilles débute dans un plan perpendiculaire au plan des figures 1, 2, 3 et 4. Dans l'*apex constitué*, les premières divisions périclines de l'assise sous-épidermique sont visibles, le prodesmogène étant en place. Le début de fonctionnement intéresse deux centres générateurs de feuilles, opposés. Très rapidement, les deux feuilles suivantes apparaissent (*fig.* 6, *phot.* 4) dans un plan perpendiculaire, c'est-à-dire dans le plan des figures 1, 2, 3 et 4. A ce stade, le nouvel apex, en dôme considérablement élargi (150 μ de diamètre) et dont les *quatre centres générateurs de l'anneau initial* ont fonctionné, est comparable au point végétatif de la tige mère, édifiant ses quatre hélices foliaires.

2. Devenir des bourgeons latéraux a quatre feuilles. — Il peut présenter deux modes différents :

Premier cas : Tous les bourgeons de la tige restent en repos pendant environ une année. — L'étude comparative de coupes sériées de 22 bourgeons d'une tige, prélevés à partir du sommet, et qui avaient été formés en une seule période de végétation, a montré leur similitude de structure : point végétatif ayant créé quatre feuilles, et dont les cellules de l'anneau initial ont des noyaux quiescents (*phot.* 5). Ces bourgeons qui apparaissent peu extérieurement, occupent une légère fente, à l'aisselle des feuilles qui les axillent. Ceci explique l'aspect particulier de la tige du *Stapelia variegata*, plante cactoïde « en cierge », comparable au *Stapelia hirsuta* dont « les feuilles se développent plaquées contre la tige, faisant corps avec celle-ci et soudées entre elles en un manchon. » [L. Plantefol ([2])]. Chez le *Stapelia variegata*, sur la face axiale de ces feuilles, très proche de la tige, le bourgeon, inclus dans une sorte de crypte, paraît à peine visible.

L'année suivante, quelques-uns de ces bourgeons peuvent, sans ordre préférentiel, reprendre leur croissance et évoluer en rameaux semblables à la tige principale.

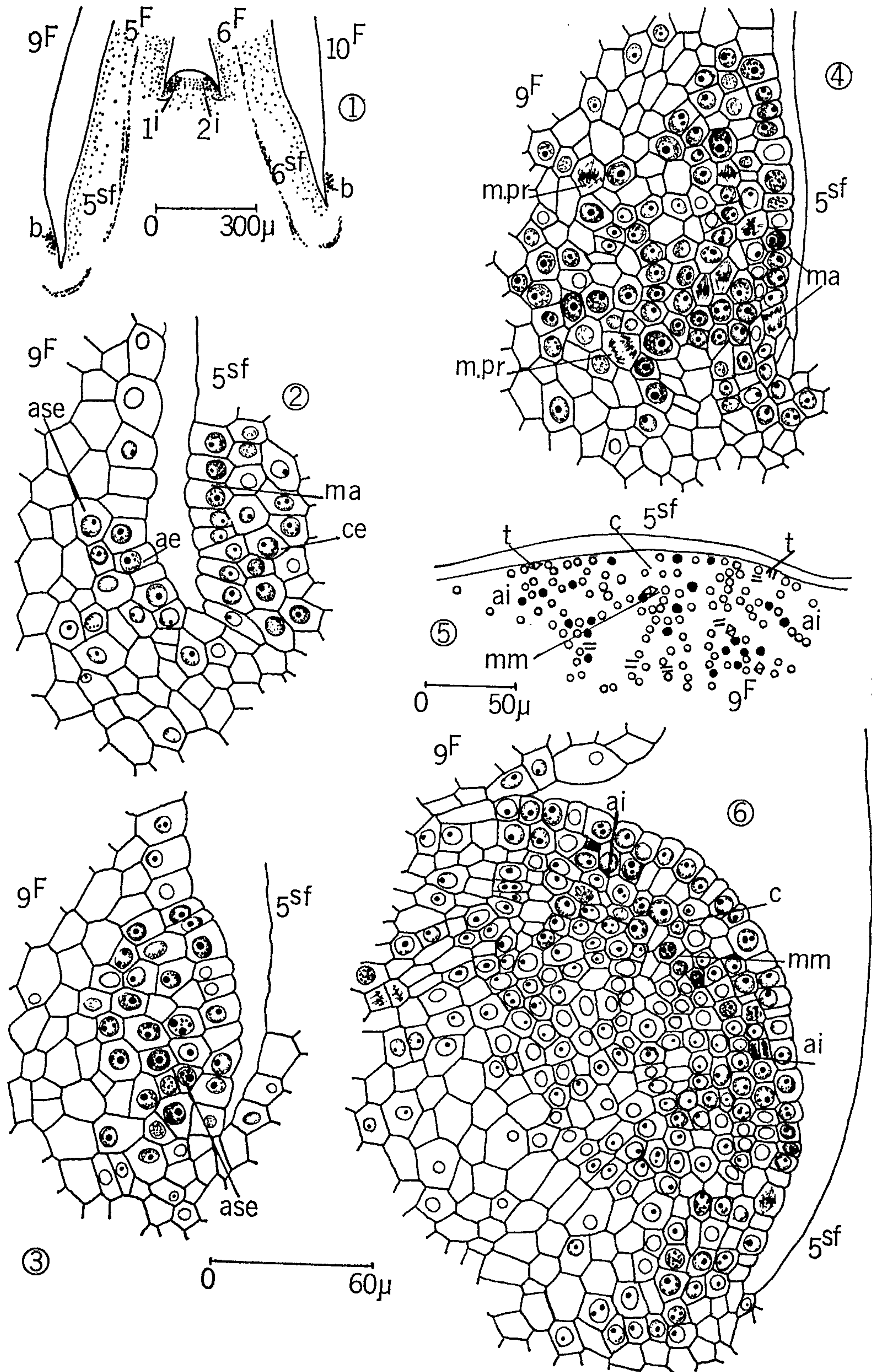

9F
5F
6F
10F
①
1i
2i
5sf
6sf
b
b
0
300μ
9F
5sf
②
ase
ma
ce
ae
9F
5sf
ase
③
0
60μ
④
9F
m.pr
5sf
ma
m.pr
t
c
5sf
t
ai
ai
⑤
mm
0
50μ
9F
9F
ai
⑥
c
mm
ai
5sf

Fig. 1 à 6.

Fig. 1 à 6.

Fig. 1 : Position du bourgeon (*b*) par rapport à l'apex, face aux segments foliaires des feuilles 5 et 6. — Fig. 2 et 3 : Naissance du bourgeon dans les assises épidermique et sous-épidermique de la face ventrale de la feuille 9^F. — Fig. 4 : Massif méristématique augmentant de volume par de nombreuses mitoses péricIines et anticlines. — Fig. 5 : Perpendiculairement au plan des figures précédentes, relevé de mitoses mettant en évidence, avant la formation des feuilles, la zonation d'un apex : ○, prophase; ●, métaphase, $\frac{\triangle}{\triangledown}$, anaphase; =, télophase). — Fig. 6 : Apex logé dans une crypte, commençant à édifier les 3e et 4e feuilles (*ae*, assise épidermique; *ai*, anneau initial; *ase*, assise sous-épidermique; *c*, corpus; *ce*, cellules à gros noyaux; F, feuille; *ma*, mitoses anticlines; *mm*, méristème médullaire; *mpr*, mitoses profondes; *sf*, segment foliaire; *t*, tunica). Les figures 2, 3, 4 et 6 sont à la même échelle.

Deuxième cas. — Il en est autrement si la tige a créé une inflorescence. On sait que celle-ci est toujours située entre la 4e et 5e feuille à partir de la base de la tige. Or c'est à l'aisselle d'une de ces feuilles qu'un bourgeon se développe en un rameau qui, avec ses quatre feuilles, atteint très rapidement 0,5 à 1 cm et poursuit sa croissance.

CONCLUSIONS. — Le complexe feuille axillante-bourgeon axillaire ne peut être, chez le *Stapelia variegata* L., rattaché dans son ensemble au fonctionnement de l'anneau initial du point végétatif terminal. *Le bourgeon est d'origine foliaire.* Il naît sur la face ventrale de la feuille axillante, par dédifférenciation de cellules parenchymateuses. Logé dans une fente, un massif méristématique se forme tout d'abord sans zonation. La zonation précède l'édification des premières feuilles. La phase fonctionnelle du nouvel anneau initial constitué se caractérise par la *création rapide de quatre feuilles*. Le bourgeon peut alors, soit *être au repos* pendant une longue période, soit *se développer* en un rameau.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) G. JÓNSSON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 672.

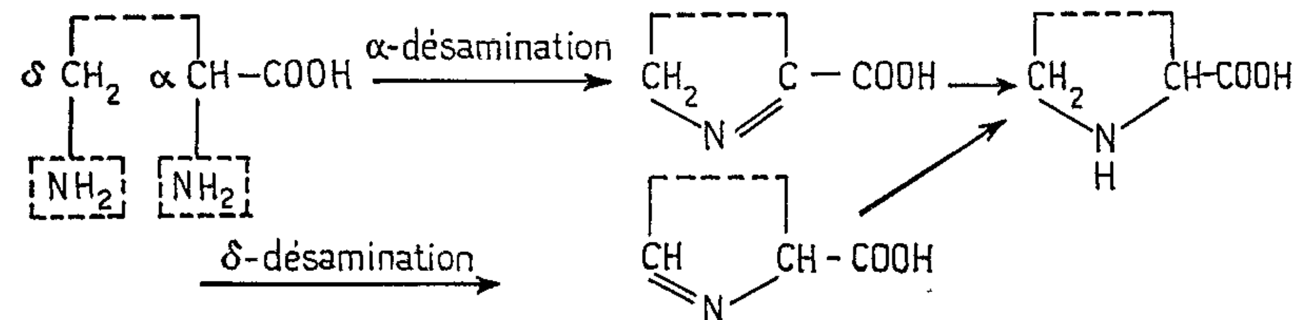
(2) L. PLANTEFOL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 916.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Conversion de l'ornithine en proline dans les tissus du Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de MM. **Henri Duranton** et **Robert Wurtz**, présentée par M. Roger Gautheret.

A l'aide de molécules d'ornithine marquées à l'azote lourd, soit en position α, soit en position δ, il est démontré que cet aminoacide subit une désamination en position α avant d'être cyclisé et réduit en proline par les tissus du Topinambour.

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré, à l'aide de molécules marquées, que les tissus du Topinambour cultivés *in vitro* étaient capables de transformer l'arginine en proline par l'intermédiaire de l'ornithine ([1]). Ce dernier aminoacide donne naissance à la proline à la suite d'une désamination, suivie d'une cyclisation. Deux voies théoriques ont été envisagées pour expliquer ces transformations. Elles sont résumées par le schéma suivant :



Déterminer laquelle de ces deux voies correspond au phénomène biologique a été le but que nous nous sommes proposé.

Pour cela, nous avons réalisé des cultures de tissus de Topinambour sur des milieux nutritifs dont la seule source d'azote pour les explants était de l'ornithine marquée à l'azote lourd, soit en position α, soit en position δ sur la molécule ([2]). Dans ces conditions, la détermination du pourcentage d'azote isotopique contenu dans l'iminoacide formé au cours de la culture devait nous indiquer quel est l'atome d'azote éliminé lors de la désamination de l'ornithine. En effet, la proline contient l'azote qui n'est pas concerné lors de cette transformation de la molécule.

Les tissus du Topinambour constituent un matériel particulièrement favorable pour cette étude puisqu'ils accumulent la proline libre dans leurs cellules.

Le mode opératoire que nous avons suivi a été le suivant : des fragments de parenchyme vasculaire pesant environ 800 mg sont prélevés sur des rhizomes. Ils sont transplantés aseptiquement sur un milieu nutritif dont la composition est la suivante :

Chlorure de calcium	500 mg
Sulfate de magnésium	125 »
Chlorure de potassium	125 »
Phosphate monopotassique	125 »
^{15}N ornithine/HCl	725 »
Eau distillée	1 000 g
Glucose	3 %
Acide naphtalène acétique	3.10^{-7}

Après 6 jours de culture les explants sont récoltés et fixés à l'alcool bouillant. Le dosage de l'ornithine par la méthode de Chinard dans le milieu de culture au moment du prélèvement montre que les explants ont absorbé la totalité de cet aminoacide ([3]).

Les acides aminés libres des tissus sont extraits à chaud par une solution alcoolique à 70 %. L'extrait ainsi obtenu est évaporé à sec sous vide à 30°. Le précipité obtenu est repris par une solution d'acide acétique à 1 % et déposé au sommet d'une colonne de Permutite 50. Les substances anioniques et les substances neutres passent directement à travers cette colonne, tandis que les acides aminés et les cations sont fixés sur la résine ([4]). Ils sont élués de la colonne de résine par un excès d'une solution d'ammoniaque normale. L'éluat est concentré à sec sous vide afin d'éliminer l'ammoniaque. On reprend les acides aminés par une solution d'acide acétique à 1 %.

Ces différents composés sont séparés par chromatographie sur colonne échangeuse d'ions selon la technique de Moore et Stein ([5]). Une quantité d'acides aminés correspondant à 2 mg d'azote est déposée au sommet d'une colonne de résine Amberlite I. R.-120 de 150 cm de hauteur et de 0,9 cm de diamètre. Les aminoacides fixés sur la résine sont élués sélectivement par des tampons de pH croissant et recueillis séparément au bas de la colonne en fractions de 2 ml d'éluat à l'aide d'un collecteur de fractions.

La présence de proline dans les tubes est déterminée par un test à l'isatine. Les fractions contenant de la proline sont rassemblées et passées sur une petite colonne de résine Permutite 50 pour éliminer les anions et les substances neutres du tampon. La proline est récupérée par élution avec une solution d'ammoniaque normale. Cette solution est concentrée sous vide à sec et le résidu repris par un minimum d'eau. La proline qu'il renferme est alors séparée d'éventuelles traces d'acide glutamique pouvant la contaminer par chromatographie sur papier Whatman n° 3. Pour cela, sa solution est déposée sur la ligne de départ du chromatogramme à l'aide d'une pipette effilée. La phase mobile utilisée se compose de phénol, de métacrésol et de tampon borate pH 9,3 dans les proportions volumétriques suivantes : 9,8/203/53, l'atmosphère de la cuve étant saturée par la solution de tampon pH 9,3. Après développement et séchage du chromatogramme, l'acide aminé est repéré à chaque extrémité de la bande par pulvérisation d'une solution de ninhydrine, puis élué. Il est ensuite minéralisé suivant la technique de Kjeldahl. L'azote de la proline, transformé en sulfate d'ammonium par la minéralisation est récupéré par distillation, dans l'appareil de Parnas et Wagner. L'ammoniaque dégagé au cours de la distillation est entraîné à la vapeur dans un bécher où il est exactement neutralisé par de l'acide sulfurique N/100. Le sulfate d'ammonium obtenu est récupéré par concentration de sa solution. L'azote qu'il renferme est ensuite libéré sous forme gazeuse par action d'une solution d'hypobromite

de sodium et introduit dans un spectromètre de masse afin de déterminer l'enrichissement isotopique de l'échantillon (6).

Dans ces conditions, nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Expériences faisant intervenir de l'ornithine marquée en position α par de l'azote lourd (excès de ^{15}N dans la molécule : 1,8 %). L'excès d'azote lourd dans l'azote de la proline a été trouvé égal à 0,02 %.

Pour établir la présence significative d'azote lourd dans un échantillon, il faut que l'excès d'azote lourd par rapport à l'azote ordinaire qu'il renferme soit au moins de 0,03 %.

Ces expériences permettaient déjà de conclure à une désamination de l'ornithine en position α.

2° Expériences faisant intervenir de l'ornithine marquée en position δ par de l'azote lourd (excès de ^{15}N dans la molécule : 2,75 %).

Les échantillons analysés au spectromètre de masse révèlent un excès d'azote lourd dans la proline égal à 0,815 %.

Ces expériences apportent l'indiscutable confirmation d'une désamination de l'ornithine en position α au cours du phénomène étudié.

L'importance du marquage de la proline par l'azote lourd indique que l'ornithine du milieu de culture est non seulement rapidement absorbée par les explants, mais encore activement métabolisée.

Ainsi, dans les tissus du tubercule de Topinambour, cultivés *in vitro*, la transformation de l'ornithine en proline se fait par l'intermédiaire d'une élimination de l'azote qui se trouve en position α dans la molécule d'ornithine. Elle est donc identique à la désamination qu'opère l'enzyme de Boulanger et coll. (7) extraite du foie de Dindon. Par contre, elle s'oppose à la désamination en δ de cet aminoacide qui a été observée chez un Champignon, le *Neurospora crassa*, par Vogel (8) ou chez la Souris par Stetten (9).

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) H. DURANTON, *Thèse d'État*, 1959.

(2) Les molécules d'ornithine marquées à l'azote lourd nous ont été données par M. Boulanger, de la Faculté de Médecine de Lille.

(3) F. P. CHINARD, *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 91-95.

(4) P. BOULANGER et G. BISERTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1930-1939.

(5) S. MOORE et W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 663-681.

(6) Les analyses au spectromètre de masse ont été effectuées au C. E. A. de Saclay (Service biologique).

(7) P. BOULANGER, R. OSTEUX, J. COURSAGET et J. BERTRAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2255.

(8) H. J. VOGEL, *A symposium on amino-acid metabolism*, The John Hopkins Press (Baltimore), 1955, p. 335-353.

(9) M. R. STETTEN, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 113.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut de Botanique de la Faculté des Sciences de Strasbourg, Applications biologiques, Centre Nucléaire de Strasbourg.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Septoriose du Céleri : composés phénoliques des plantes saines et des plantes parasitées* (1). Note (*) de M. **Gérard Cavalié**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'infection de jeunes plants de Céleri par *Septoria* entraîne au niveau des folioles la formation de deux composés fluorescents, la scopolétine et la scopoline, et la diminution des teneurs en acides chlorogénique et *p*-coumaroyl-quinique.

Au cours de travaux antérieurs (2), j'ai pu constater la présence d'acides phénoliques et de coumarines dans les feuilles de Céleri atteint de septoriose. Ces composés sont-ils présents normalement dans la plante ou sont-ils élaborés au cours de l'infection par le champignon ? Je me propose, dans cette Note, d'exposer le résultat de l'étude comparée réalisée sur des jeunes plants normaux et parasités.

La germination des graines de Céleri (variété Barbier), préalablement désinfectées, est effectuée dans la vermiculite en salle conditionnée (température : $20 \pm 2°$, taux d'humidité : 70 %, photopériode : 14 h, éclairement : 6 000 lux). A l'âge de 33 jours les plantules sont repiquées sur sable et dès lors les cultures sont poursuivies en serre (période du 1er avril au 13 mai) dans des conditions de température, luminosité, humidité, voisines des conditions extérieures, un système de chauffage permettant seulement d'obtenir des températures minimales supérieures à 10-12°. Du repiquage à la récolte, l'alimentation des plantes se fait par immersion du sable dans la solution nutritive, milieu de Hoagland-Arnon, 3 h par jour.

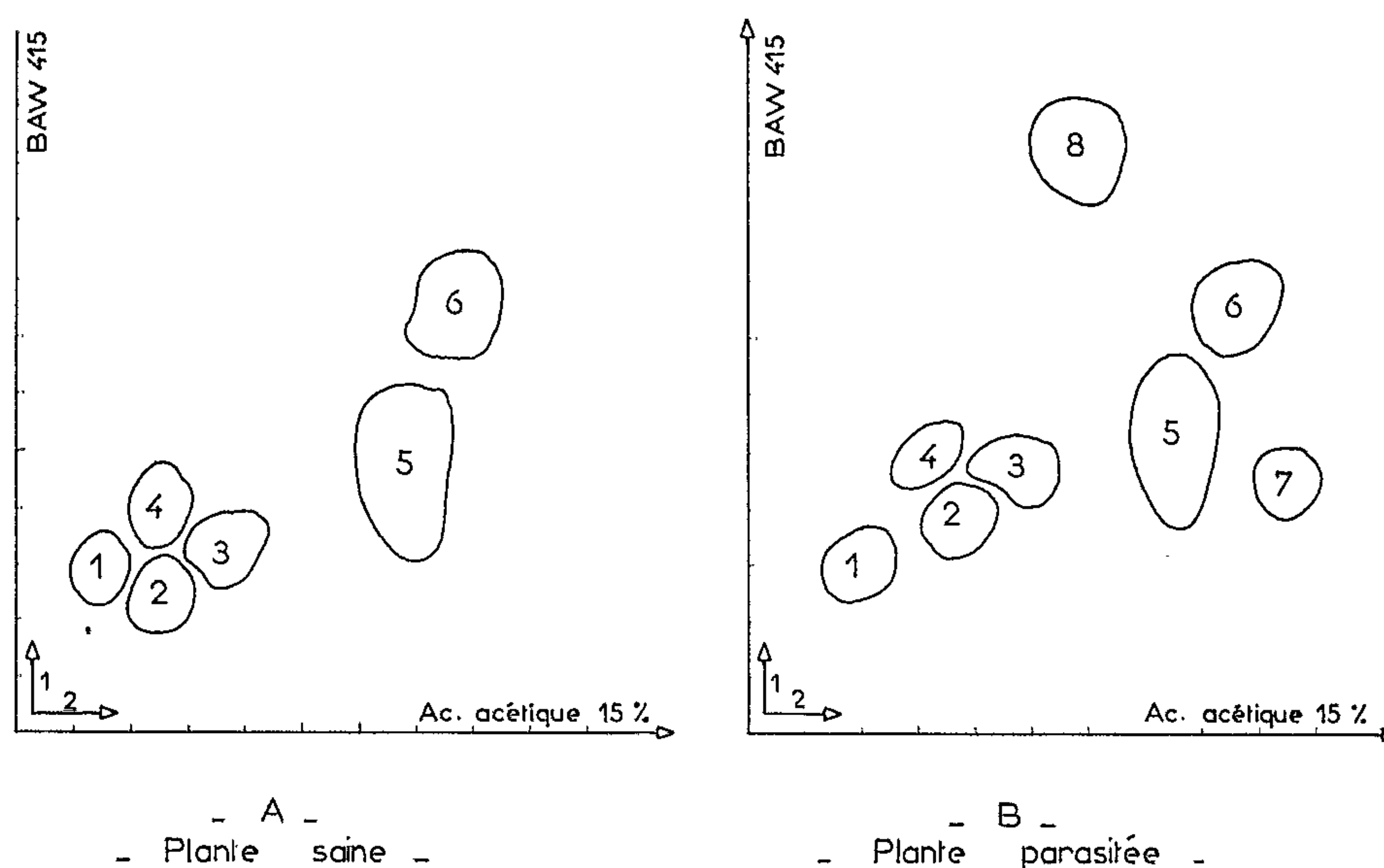
L'infection des jeunes plantes est réalisée au 60e jour de culture, par pulvérisation d'une suspension de spores. Celle-ci est obtenue par agitation dans l'eau stérile de folioles de Céleri parasité, récoltées au début de l'hiver, desséchées et conservées à $+ 4°$. Pour permettre une meilleure germination des spores, l'ensemble des bacs de culture est placé dans une salle conditionnée pendant 36 h (température : 25°, humidité : 100 %, obscurité totale) (3). Les premiers symptômes apparaissent quelques jours plus tard, sous la forme de zones vert clair puis jaunâtres, enfin brunes, sur lesquelles se développent les premières pycnides.

La récolte des plantes parasitées et des plantes saines est faite le 76e jour de culture soit 16 jours après l'infection, avant que les feuilles les plus âgées des plantes malades ne perdent leur turgescence. J'ai retenu seulement les folioles pour les différentes analyses. Pour un même nombre de plantes le poids frais des folioles parasitées était inférieur de 13 % à celui des folioles normales.

L'extraction des composés phénoliques est effectuée selon la méthode décrite dans une précédente Note (2) mais après évaporation de l'éthanol,

l'extrait est amené à un volume déterminé (environ 2 ml pour 5 g de matériel frais). Cet extrait aqueux a servi aux différents essais de chromatographie sur papier.

Une chromatographie bidimensionnelle (schémas de la figure 1) sur papier Whatmann n° 3, en utilisant comme solvants, en première dimension le mélange butanol primaire, acide acétique, eau (BAW, 4-1-5) et, en deuxième dimension, l'acide acétique à 15 %, permet de constater que deux composés fluorescents sont caractéristiques de la plante malade.



Ces deux substances, correspondant aux taches 7 et 8 sur le schéma B ont été identifiées à la scopoline (tache 7) et à son aglycone, la scopolétine (tache 8). Les autres constituants présents dans les plantes saines et parasitées sont :

1-2-3-4 = flavonosides ([4]),
5 = acide chlorogénique,
6 = acide *p*-coumaroyl-quinique.

Par ailleurs, en utilisant la méthode adoptée par Harborne et ses collaborateurs ([5]), (méthode de chromatographie préparative), il a été possible d'obtenir des fractions de chaque composé, de vérifier ainsi leur nature (chromatographie, spectre d'absorption) et d'estimer, par spectrophotométrie, la concentration de deux d'entre eux, l'acide chlorogénique et l'acide *p*-coumaroyl-quinique ([6]), dans les extraits initiaux.

Les résultats de ces déterminations, en milligrammes pour 100 plantes, figurent dans le tableau ci-après; les chiffres entre parenthèses indiquent les teneurs en μg par gramme de poids frais.

	Plante	
	saine.	parasitée.
Acide chlorogénique	460 (330)	370 (303)
Acide *p*-coumaroyl-quinique	95 (68)	55 (45)

Il est net que l'infection de jeunes plants de Céleri par le *Septoria* entraîne au niveau des folioles la formation de deux composés phénoliques, la scopolétine et la scopoline, et la diminution des teneurs en acide chlorogénique et acide *p*-coumaroyl-quinique.

Il a été souvent constaté que les plantes dont le métabolisme est altéré (maladies parasitaires, carences, traumatismes), effectuaient la synthèse de scopolétine et de scopoline; dans le cas du Céleri, Spurr (7) a montré, en 1952, qu'une déficience en bore entraînait l'apparition d'un composé à fluorescence bleue, supposé être la scopolétine.

Par contre, la diminution des acides chlorogénique et *p*-coumaroyl-quinique a été moins souvent signalée. Au contraire, l'accumulation de composés aromatiques, quels qu'ils soient, dans les tissus parasités est généralement admise; elle serait même liée à la résistance de l'hôte au parasite (8). En ce qui concerne l'acide chlorogénique, sa présence dans des tranches de carottes infectées par *Thielaviopsis basicola* en quantité plus grande que dans des tranches témoins est rapportée par Hampton (9). Une observation identique est faite par Akazawa et Wada (10) à propos des racines de Patate parasitée par *Ceratocystis fimbriata;* ces auteurs précisent même que les zones d'infection accusent une augmentation plus prononcée que les parties environnantes. Martin (11) note également une teneur plus importante des tabacs virosés en acide chlorogénique. Cependant, le Tabac peut se comporter différemment : en effet, Yu et Hampton (12) viennent de constater qu'une attaque par *Colletotrichum destructivum* se traduit par un abaissement du taux de l'acide chlorogénique et par une augmentation de l'activité peroxydasique. Loche et Chouteau (13) affirment, dans les cas de carences, que s'il y a accumulation de polyphénols en général, les acides chlorogéniques se trouvent en diminution.

Ces résultats montrent que tout « état pathologique » ne peut être caractérisé, chez une plante, par la variation, dans un sens déterminé, de sa teneur en acide chlorogénique. De plus, il semble important, avant de se prononcer, de connaître l'évolution quantitative de ce composé — ou de toute autre substance phénolique — dans les différentes parties de la plante en fonction de la progression de la maladie.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme G. Bailly.

(2) G. Cavalié, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 689-691.

(3) M. S. Attia, *Ann. Agric. Sci., Cairo,* 2, 1957, p. 183-189.

(4) D'après leurs spectres d'absorption en lumière ultraviolette et la chromatographie des extraits butanoliques de leurs hydrolysats, les composés 1 et 2 seraient des osides de la quercétine et le composé 3 un oside du kæmpférol; le composé 4 est bien moins abondant et son identification n'a pas été entreprise.

(5) J. B. Harborne et J. J. Corner, *Biochem. J.*, G. B., 81, 1961, p. 242-250.

(6) Un échantillon d'acide *p*-coumaroyl-quinique nous a été donné par M. le Professeur A. H. Williams de l'Université de Bristol.

(7) A. R. Spurr, *Science*, 116, 1952, p. 42-43.

(8) G. L. Farkas et Z. Kiraly, *Phytopath. Z.*, 44, 1962, p. 105-150.

(9) R. E. Hampton, *Phytopath.*, 52, 1962, p. 413-415.

(10) T. Akazawa et K. Wada, *Plant physiol.*, 36, 1961, p. 139-144.

(11) C. Martin, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1960.

(12) L. M. Yu et R. E. Hampton, *Phytochemistry*, 3, 1964, p. 269-272.

(13) J. Loche et J. Chouteau, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 9 octobre 1963, p. 1017-1026.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des rayons* X *sur les phénomènes de rhizogenèse d'hypocotyles de Lupin cultivés* in vitro. Note (*) de M. SHANKAR NARAYANASWAMY, présentée par M. Roger Gautheret.

Si l'on traite, par des rayons X, des hypocotyles de Lupin blanc cultivés *in vitro*, on constate, selon les doses et le moment de l'irradiation, une diminution ou une augmentation du nombre des racines néoformées. La structure des racines est perturbée par suite d'une inhibition des zones génératrices et d'une altération de la différenciation du xylène et du phloème.

Nous avons établi que de faibles doses de rayons X sont capables d'inhiber la néoformation des racines par des tissus de Topinambour ([1]) cultivés *in vitro*. Nous avons réalisé des expériences analogues sur des hypocotyles de *Lupinus albus* L.

Les irradiations furent effectuées au moyen d'un tube à rayons X de 225 kV et 12 mA dont les radiations étaient filtrées par 2 mm d'aluminium et 0,3 mm de cuivre; l'intensité du rayonnement fut d'environ 70 r/mn. Les hypocotyles furent prélevés aseptiquement sur des plantules de 3 à 4 jours, irradiés et ensemencés sur un milieu gélosé renfermant des sels minéraux, du glucose (3 %) et de l'acide naphtalène-acétique (3.10^{-6}); les cultures furent exposées à une lumière continue de 500 à 600 lx (tube Atlas 40 W, 4300°K) et à une température de 26°C. Les effets de l'irradiation ont été évalués par le nombre des racines produites, leur longueur, ainsi que par les modifications de leur structure.

A. Dans une première expérience, nous avons employé des doses de rayons X allant de 1000 à 6 000 r et les hypocotyles furent constamment maintenus sur un milieu contenant 3.10^{-6} d'acide naphtalène acétique. A partir de 3 000 r, le nombre des racines a été réduit.

L'observation comparée de la structure des racines produites par les témoins (*fig.* 1) et par les hypocotyles irradiés a montré qu'au-delà de 3 000 r le protoxylème et le protophloème étaient réduits et qu'il n'y avait que des vaisseaux alternes (*fig.* 2). Quant à la zone génératrice, son inhibition débutait à 1000 r et devenait complète au-dessus de 5 000 r (*fig.* 2).

Parfois le protoxylème était anormalement abondant. Le calibre des vaisseaux était toujours réduit (cf. *fig.* 1 et 2) mais cette réduction pouvait être irrégulière (*fig.* 3). Quant au phloème, il se transformait parfois en tissu fibreux ou en collenchyme.

B. Dans une seconde série d'expériences, des hypocotyles ont été ensemencés dans un milieu contenant 3.10^{-6} d'acide naphtalène acétique et, 3 jours plus tard, ils ont été transférés dans un milieu sans auxine. Nous les avons irradiés à des périodes correspondant aux différents stades du développement des racines, c'est-à-dire de 1 à 4 jours après le transfert sur un milieu sans auxine ([2]).

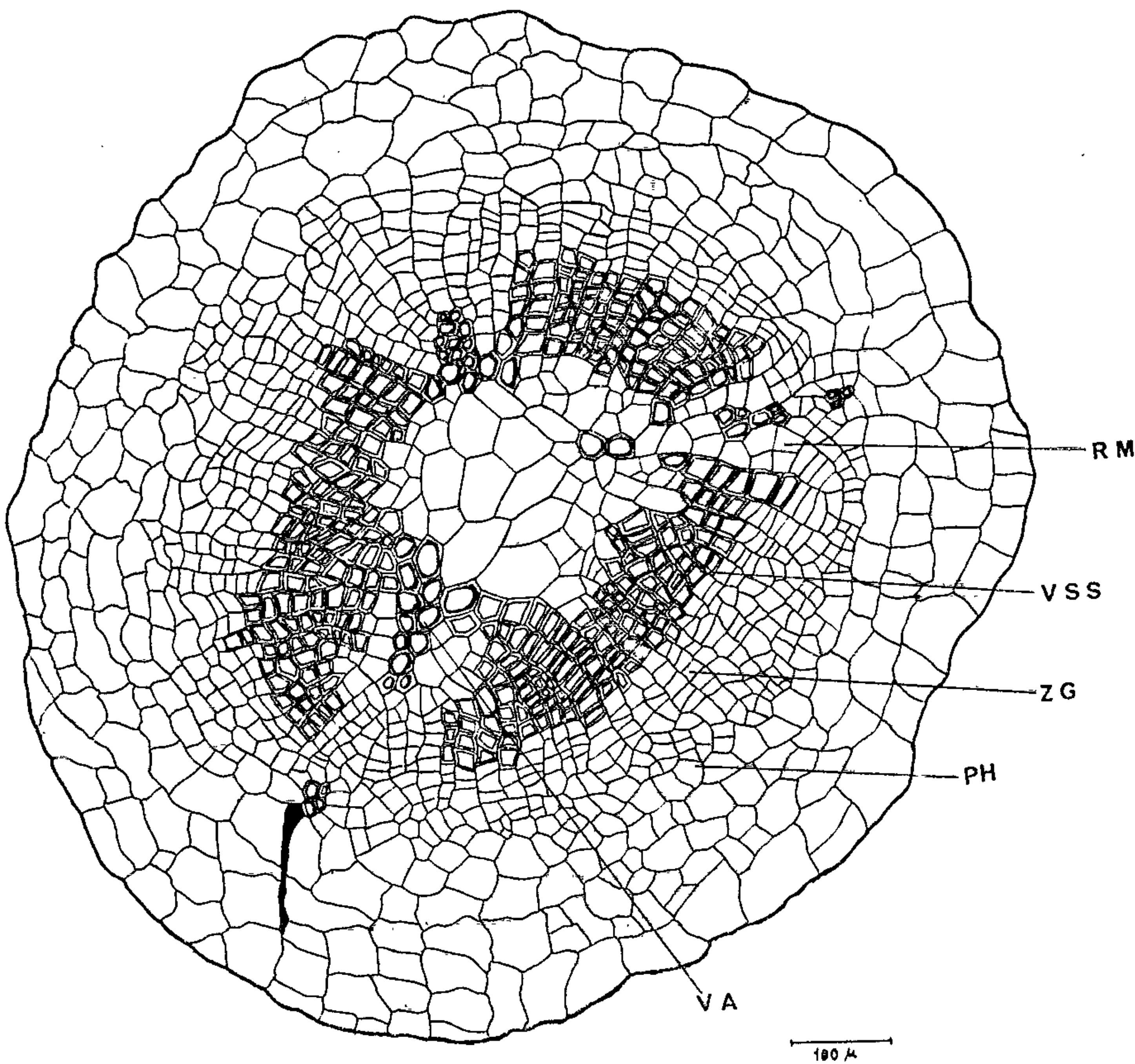


Fig. 1. — Coupe transversale dans une racine formée par un hypocotyle non irradié. V. A., vaisseau alterne; V. S. S., vaisseau secondaire; Z. G., zone génératrice; Ph., phloème; R. M., rayon médulaire.

TABLEAUX I et II.

Action des rayons X sur les racines néoformées par les hypocotyles isolés de Lupin blanc.

On a indiqué les nombres moyens de racines par explantat et leur longueur moyenne (entre parenthèses).

TABLEAU I

Doses (rœntgens).	Témoin non irradié.	Temps écoulé entre le transfert sur milieu sans auxine et l'irradiation (jours). 1.	3.	4.
0	6,0 (43 mm)	–	–	–
1 000	–	4,4 (27 mm)	6,3 (18 mm)	7,1 (16 mm)
2 000	–	4,4 (27 »)	6,4 (11 »)	8,8 (13 »)
3 000	–	3,8 (9 »)	5,0 (7 »)	8,0 (8 »)

TABLEAU II.

Doses (rœntgens).	Témoin non irradié.	Temps écoulé entre le transfert sur milieu sans auxine et l'irradiation (jours). 1.	2.	3.	4.
0	4,1 (31 mm)	–	–	–	–
500	—	6,0 (14 mm)	5,3 (20 mm)	5,5 (21 mm)	7,4 (23 mm)
4 000	–	3,0 (7 »)	3,2 (6 »)	4,0 (10 »)	4,1 (13 »)

L'examen des tableaux I et II montre que si les hypocotyles sont irradiés au début de développement des ébauches de racines (premier jour après transfert sur milieu sans auxine), le nombre des racines est diminué pour des doses au moins égales à 1000 r. Mais si les hypocotyles sont irradiés plus tardivement, on observe une augmentation du nombre de racines néoformées par rapport aux cultures irradiées au premier stade, et même par rapport aux témoins. Nous avons par contre toujours constaté une diminution de la longueur des racines.

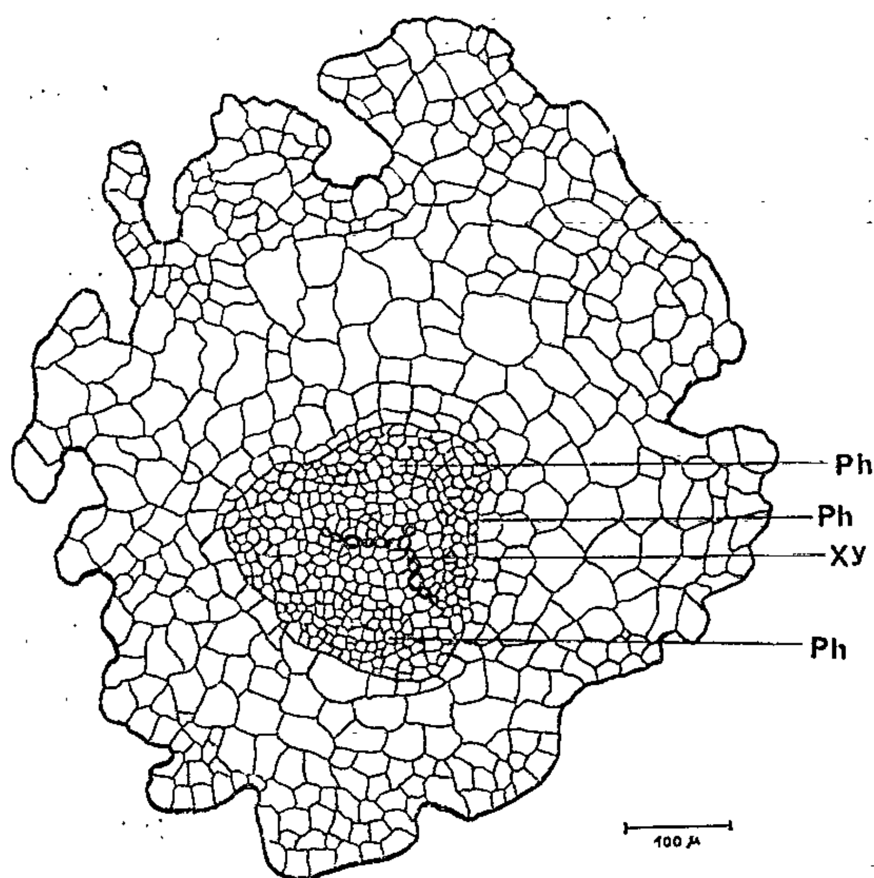


Fig. 2.

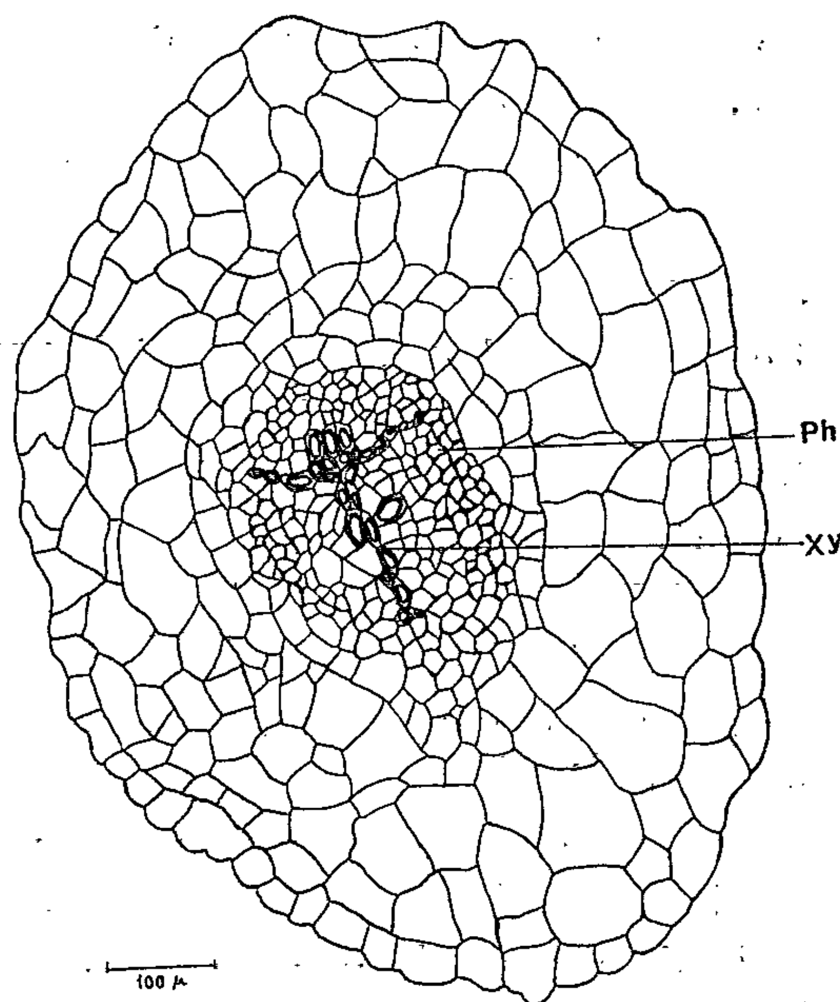


Fig. 3.

Fig. 2. — Coupe transversale dans une racine néoformée sur un hypocotyle irradié à la dose de 5 000 r; on remarque l'importance du phloème (Ph) et le faible développement du xylème (Xy) qui est réduit aux faisceaux alternes.

Fig. 3. — Coupe transversale dans une racine néoformée sur un hypocotyle irradié à la dose de 500 r, 1 jour après son ensemencement; on constate que les éléments du xylème sont de calibres divers (Xy). Le phloème est abondant (Ph).

L'examen histologique permet de formuler les remarques suivantes : une dose de 500 r appliquée au premier stade de développement inhibe la formation de la zone génératrice et l'on n'observe donc pas de croissance secondaire.

Mais la même dose, appliquée plus tard, n'agit plus sur la zone génératrice et par conséquent la croissance secondaire se manifeste.

L'irradiation provoque une diminution du diamètre des racines ainsi que du nombre des éléments du xylème, surtout quand elle est pratiquée au cours du premier stade de leur développement. Quelquefois les éléments du phloème sont hypertrophiés ou transformés en massifs fibreux.

Lorsqu'on appliquait des doses élevées de rayons X (1000 et 2 000 r) 3 ou 4 jours après le transfert des explantats dans un milieu sans auxine, certaines racines produisaient d'abondantes formations secondaires tandis que d'autres en étaient totalement dépourvues et toutes sortes de types intermédiaires ont été observés.

C. Nous avons enfin irradié des hypocotyles une semaine après l'apparition des racines. L'irradiation a provoqué un arrêt temporaire de la croissance des racines et, lors de la reprise de celle-ci, les racines étaient minces, dépourvues de ramifications et de formations secondaires, si la dose de rayons X était de l'ordre de 4 000 r. Aux doses plus élevées, les racines se nécrosaient.

Conclusions générales. — L'étude des phénomènes de rhizogenèse provoqués par les rayons X nous a permis de constater une variation de radiosensibilité selon le stade de développement des hypocotyles isolés. Les hypocotyles soumis à l'irradiation avant tout processus de néoformation des racines exigent une dose de 6 000 r pour manifester une inhibition totale de celui-ci. L'inhibition des racines déjà développées nécessite la même dose. Les rayons X provoquent une réduction des éléments vasculaires, ainsi que l'absence de zones génératrices. Si les hypocotyles sont irradiés pendant la période de développement des racines, ils réagissent par une augmentation du nombre des racines produites, si les doses de rayons X ne sont pas trop fortes. On distingue une première série de racines dont la formation est déjà amorcée au moment de l'irradiation et qui manifestent une croissance secondaire, puis une deuxième série de racines formées après l'irradiation et qui ne manifestent pas de croissance secondaire. La période de plus grande sensibilité correspond à l'initiation des racines, ce qui concorde avec nos observations sur les tissus de Topinambour ([1]). Dans l'ensemble, la perte de l'activité cambiale, constitue le phénomène le plus remarquable provoqué par les rayons X.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) S. NARAYANASWAMY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 508.

([2]) Les premières ébauches apparaissent au bout de 4 jours (1 jour après le transfert des hypocotyles sur un milieu sans auxine) et elles commencent à faire saillie au dehors 8 jours après la mise en culture (5 jours après le transfert).

CYTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Structure inframicroscopique et signification de certaines intrications lamellaires superficielles présentes dans les macrophages pulmonaires.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, Membre de l'Académie, **André Collet**, **Jean-Claude Martin** et Mlle **Christiane Reuet.**

Dans certaines conditions, des macrophages pulmonaires émettent des groupes de voiles superficiels serrés, qui peuvent s'intriquer avec ceux de cellules voisines. Ces intrications lamellaires constituent des adhérences persistantes entre les cellules. Elles conduisent à la constitution de cellules géantes à plusieurs noyaux.

Au cours de recherches expérimentales et humaines sur les pneumoconioses, nous avons été amenés à observer au microscope électronique, dans diverses conditions, des cellules d'un type inframicroscopique assez singulier permettant des considérations cytophysiologiques d'un certain intérêt.

Ces cellules sont du type macrophage, quelques-unes de la catégorie des cellules épithélioïdes. Ce sont de gros éléments de 15 à 20 μ, polyédriques, avec un noyau volumineux et tous les caractères structuraux métaboliquement très actifs : mitochondries nombreuses, réticulum endoplasmique, ribosomes et lysosomes très développés. Les limites de ces éléments sont bien marquées par une ligne dense et régulière.

Leur caractère particulier est de présenter, sur une de leur face de nombreux voiles lamellaires issus de leur couche superficielle. Ils sont longs de 1 à 2 μ et épais de 0,05 à 0,1 μ. Ils sont repliés parallèlement à la surface de l'élément d'origine. De plus, ils s'intriquent avec des voiles lamellaires semblables venus d'une cellule immédiatement voisine et disposés en sens inverse (figures ci-contre). Ainsi se trouve constituée entre deux cellules semblables une zone intermédiaire formée par une intrication de lamelles provenant de cellules voisines.

Les lamelles foliacées sont formées par le cytoplasma superficiel des cellules. Ce cytoplasma est homogène, clair, sans aucune inclusion sauf, en certains points quelques rares et fines vacuoles à contenu clair limitées par une membrane très fine (40 Å environ), plus fine que la membrane plasmatique de la cellule.

Les lamelles ont une épaisseur régulière en tous leurs points. Elles sont habituellement parallèles entre elles. Toutefois quelques-unes semblent un peu tordues sur elles-mêmes : la coupe les intéresse alors plus ou moins tangentiellement d'où un aspect spécial sur les coupes ultrafines.

Au niveau de la face de la cellule occupée par ces lamelles, il n'existe que peu ou pas de microvillosités.

L'ensemble de ces lamelles intriquées forme entre les deux cellules de curieux dispositifs complexes. Leur étendue est variable, pouvant atteindre plusieurs microns : ils sont relativement aplatis (moins de 1 μ). Les diverses lamelles qui les constituent sont séparées par un espace très régulier de 200 Å environ. Ces paquets intercellulaires de lamelles ne sont généralement pas distinguables au microscope ordinaire. Ils ont toutefois pour effet de rendre floues les limites cellulaires à ce niveau.

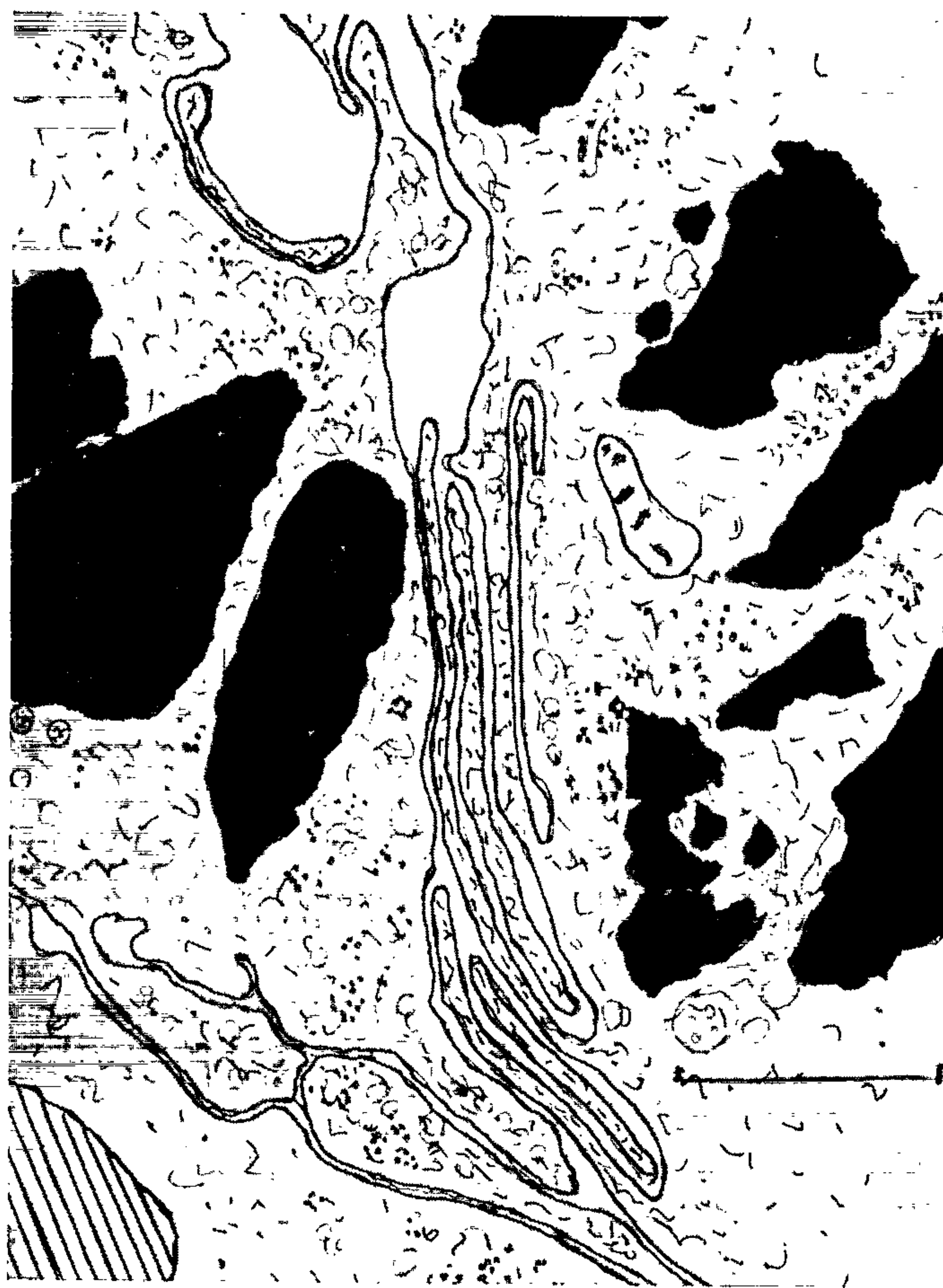


Fig. 1. — Calque de micrographie électronique. Chat empoussiéré au charbon. Dispositif d'intrication lamellaire entre deux cellules à poussières.

On ne constate pas d'anastomoses entre les lamelles issues de cellules différentes. Certaines lamelles, issues de cellules isolées sont parfois appliquées contre des faisceaux de fibrilles collagènes (réticuline). Parfois, au milieu des expansions foliacées s'observent de rares microvillosités.

Les cellules à expansions foliacées et intriquées de ce type ont été plusieurs fois signalées depuis l'emploi de la microscopie électronique. On connaissait l'abondance des voiles cytoplasmiques des macrophages

mais la disposition de ces voiles en complexes intriqués est plus récente [Gusek (1); Bönicke, Fasske et Themann (2); Davis (3)]. On les a rencontrés dans les cellules épithélioïdes des lésions tuberculeuses, au cours de la formation des cellules géantes [Gusek (4)], dans les macrophages au cours de l'asbestose expérimentale [Davis (3)]. Nous les avons observées dans des lésions pneumoconiotiques et tuberculeuses de l'Homme et dans les pneumoconioses expérimentales chez le Chat [Policard, Collet, Martin et Reuet (5)].

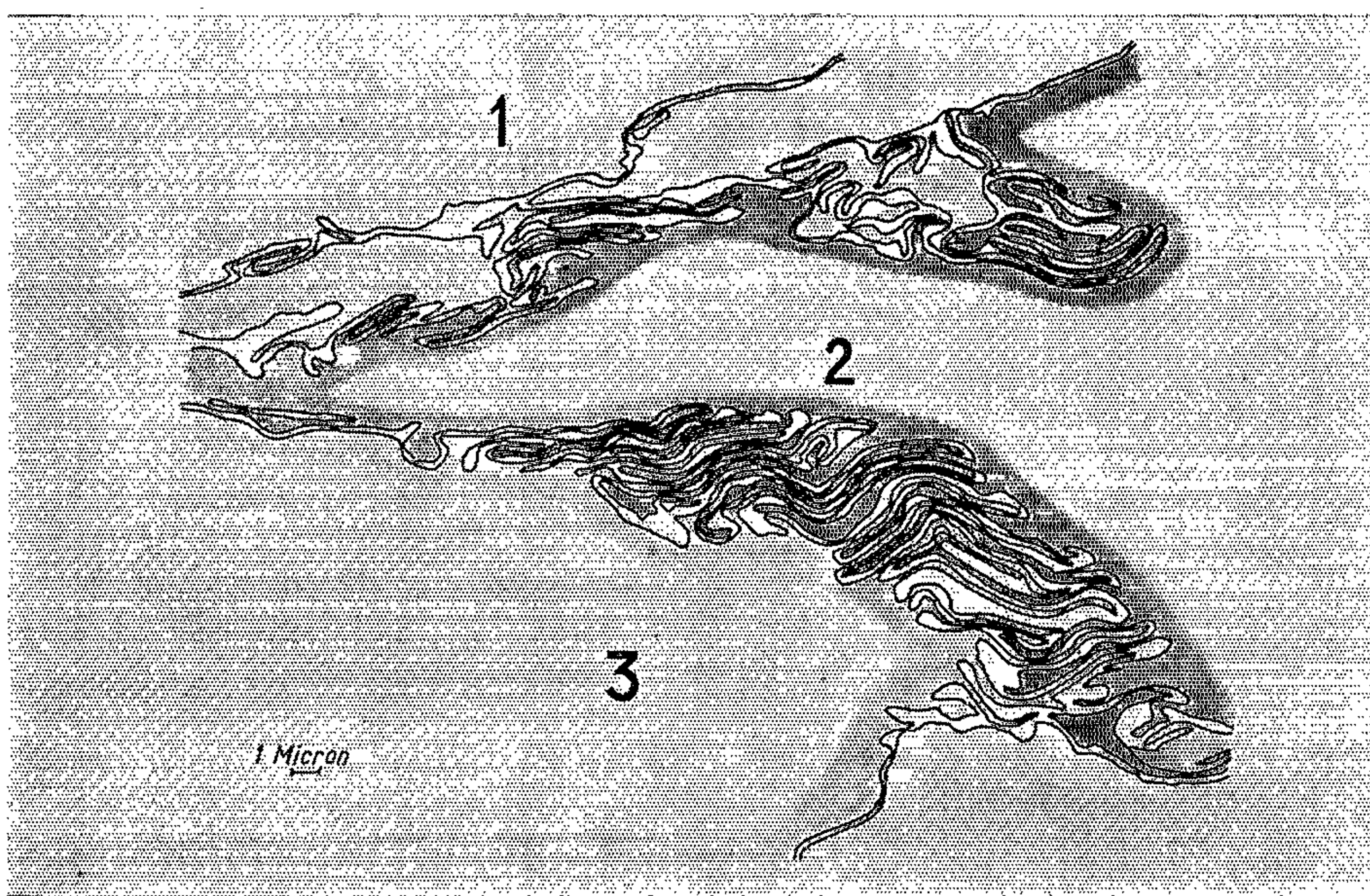


Fig. 2. — Calques de micrographie électronique. Chat empoussiéré. Dispositifs d'intrications lamellaires entre trois cellules à poussières. Le détail des corps cellulaires n'est pas reproduit mais seulement la disposition exacte des lamelles intriquées entre les cellules.

Ces observations inframicroscopiques posent divers problèmes de biologie cellulaire. En particulier, on peut se demander la signification fonctionnelle de ces dispositions d'engrènement entre cellules.

Il ne s'agit pas de dispositifs d'union du type desmosome. En aucun point, on ne peut observer de dispositifs cimentaires de soudure. Si, comme on peut le penser, il y a adhérence entre ces lamelles, celle-ci résulte de processus purement physicochimiques sans intervention d'une substance visqueuse cimentante. Les dimensions des espaces interlamellaires (200 Å) sont de l'ordre de grandeur des espaces intercellulaires entre cellules adhérentes mais non soudées.

Il paraît peu probable que ces engrènements soient liés à des processus d'échanges nutritifs. Une circulation de liquide dans de tels labyrinthes

ne semble pouvoir se faire qu'avec une grande difficulté. L'étroitesse des espaces séparant les lamelles (200 Å) ne permet vraisemblablement pas une telle circulation.

L'absence de toute infrastructure protoplasmique dans la substance de ces lamelles conduit à penser qu'à ce niveau le cytoplasma est relativement dense; il ne présente jamais d'invaginations (caveolæ) en ces points.

C'est, en fin de compte, par une fixation par contact sans adhérence qu'on peut expliquer un tel engrènement intercellulaire. Les macrophages, à la condition que l'environnement le permette, émettent des voiles lamellaires avec une grande activité. Deux macrophages voisins, peuvent se rapprocher et accrocher leurs voiles. Leurs mouvements peuvent contribuer à intriquer de plus en plus ces voiles lamellaires. Ainsi, il peut se produire une fixation mutuelle solide sous la seule influence de conditions locales. Cette intrication n'aurait pas de but; elle serait le résultat de circonstances locales. Les cellules sont ainsi fixées mutuellement d'une façon très solide sans cependant être soudées au moins au début. Elles ne peuvent plus disloquer cette union. Elles sont destinées à rester accolées. Mais des processus de dégénérescence peuvent frapper la masse des lamelles intriquées en labyrinthe, ceci sans que les cellules puissent se détacher. Il y aurait ainsi une zone de fusion entre ces cellules accrochées. Ce serait l'origine de la transformation des macrophages (cellules épithélioïdes) en cellules géantes. La masse dégénérée de l'intrication lamellaire serait à l'origine de ces singuliers et mystérieux « corps astéroïdes » souvent signalés dans les cellules géantes [Cunningham ([6])]. Cette dernière hypothèse a été émise par Gusek. Elle paraît vraisemblable.

A propos de ces curieuses émissions cellulaires se pose aussi le problème de la signification générale et du mécanisme de certaines émissions superficielles du cytoplasma cellulaire. Diverses « projections » de ce cytoplasma paraissent incapables de rentrer dans la masse de la cellule. On a souvent observé de tels faits dans des cultures *in vitro* [Taylor et Robbins ([7])]. Les cellules abandonnent, dans le milieu ou sur le substratum, ces émissions superficielles devenues coagulées et dénaturées. Fort probablement, ce processus peut se produire *in vivo* dans diverses conditions d'environnement, pour certaines émissions cytoplasmiques différentes des pseudopodes ordinaires. En raison de leur constitution et de leur état dénaturé; ces émissions ne peuvent plus rentrer dans la masse principale du protoplasma. Elles subissent un processus de clasmatose, tombent dans le milieu ambiant, s'y désintègrent ou y sont phagocytées. Dans les macrophages étudiés ici, la clasmatose aurait lieu entre deux (ou parfois trois) éléments. Ce serait l'origine de la formation d'une cellule géante.

L'explication suggérée ici est encore hypothétique. Nous avons pensé toutefois qu'elle méritait d'être exposée. Le processus de la clasmatose

de Ranvier semble être beaucoup plus répandu qu'on ne le pensait. Il paraît, sous des modalités diverses, jouer un rôle important dans les fonctionnements tissulaires, normaux et pathologiques. Les faits signalés ici représenteraient une des formes de cette clasmatose.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) W. GUSEK, *Frankf. Z. Path.*, 69, 1958, p. 429.
(2) R. BÖNICKE, E. FASSKE et H. THEMANN, *Klin. Woch.*, 41, 1963, p. 753.
(3) J. M. G. DAVIS, *Brit. J. exp. path.*, 44, 1963, p. 568.
(4) W. GUSEK, *Veröff. a. d. morph. Path.*, 64, 1962, p. 1.
(5) A. POLICARD, A. COLLET, J. C. MARTIN et C. REUET, *Zeit. Zellforsch.*, 1964 (sous presse).
(6) CUNNINGHAM, *Amer. J. path.*, 26, 1950, p. 668.
(7) A. C. TAYLOR et E. ROBBINS, *Developmental biol.*, 7, 1963, p. 660.

ZOOLOGIE. — *Sur l'évolution des bourgeons chez l'Éponge siliceuse* Tethya lyncurium *Lamarck*. Note (*) de M. **Robert Connes**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les bourgeons dits « expérimentaux », élaborés par l'Éponge siliceuse *Tethya lyncurium* Lamarck dans des conditions de vie particulières, sont susceptibles de redonner un individu normal, après un laps de temps de 10 à 12 mois. Plusieurs catégories cellulaires de l'Éponge mère prennent part à l'édification des tissus du jeune individu.

En 1862, Bowerbank ([1]) signale pour la première fois l'existence de bourgeons chez *Tethya lyncurium*. L'étude de ces formations est reprise successivement par Merejkowsky ([2]), Dezsö ([3]), Lendenfeld ([4]), Topsent ([5]) et Maas ([6]). Cherfils ([7]) compare en 1953 les bourgeons naturels à ceux qu'il qualifie d'« expérimentaux », car ils sont obtenus au laboratoire, dans de mauvaises conditions de vie; son étude est précédée d'une analyse détaillée des travaux antérieurs.

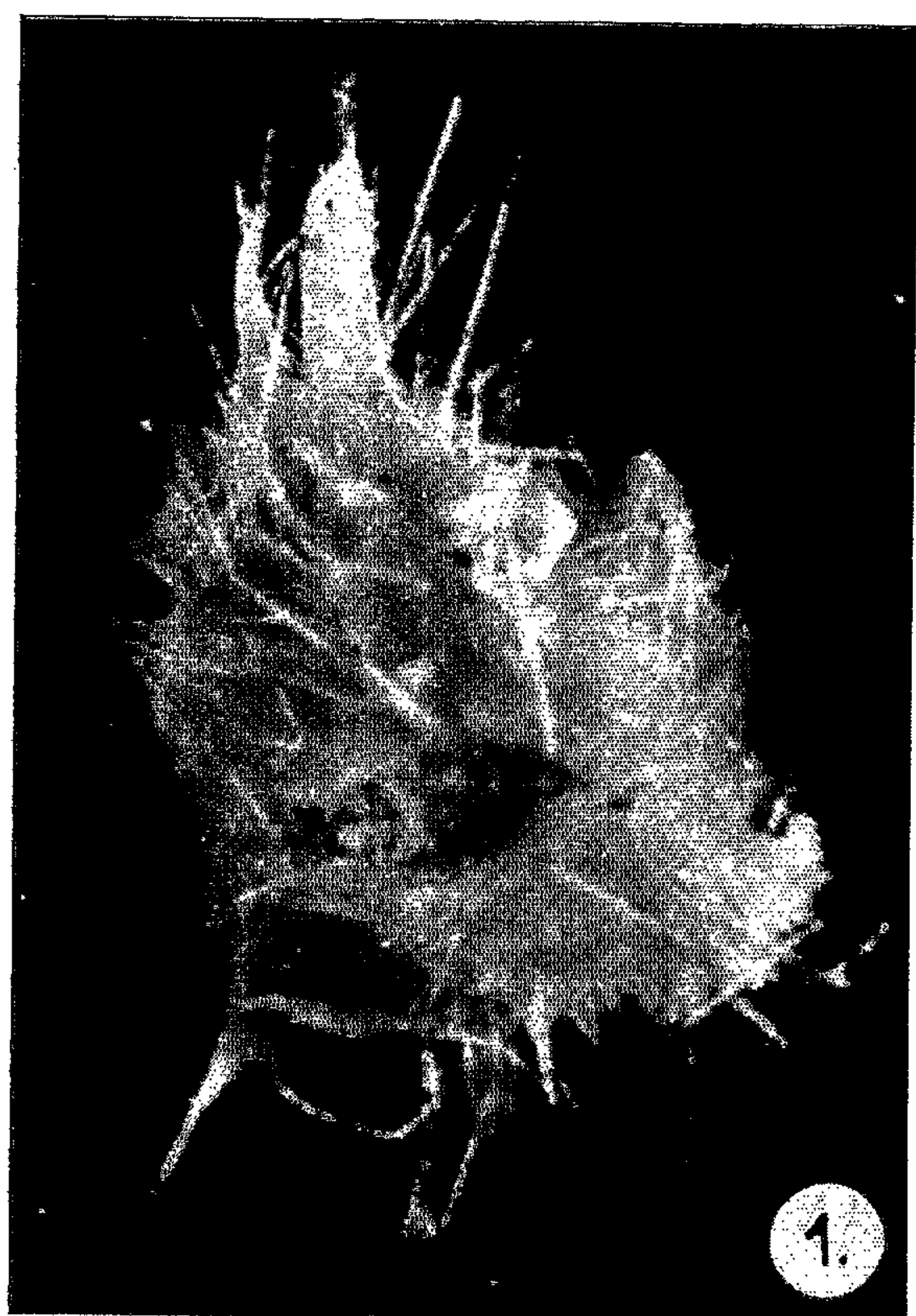
Tous les auteurs ont observé la survie plus ou moins prolongée des bourgeons, mais ne sont pas arrivés à obtenir une véritable petite *Tethya*.

Ayant repris les expériences de Vaillant (1869) ([8]) sur la régénération partielle de cette Éponge, nous avons suivi les différents stades du bourgeonnement. Une étude histologique précise de ces divers phénomènes fera l'objet d'une publication ultérieure.

Des fragments de *Tethya* en voie de régénération pour redonner une Éponge sphérique identique à celle dont ils ont été extraits, émettent généralement au bout d'une quinzaine de jours des expansions filiformes, soutenues par quelques strongyloxes. Ces prolongements, dont certains assurent la fixation du régénérat au substrat, se renflent bientôt à leur extrémité distale, en une petite masse piriforme qui, dans le cas le plus simple, évolue en un bourgeon absolument identique aux sorites rencontrés sur certaines *Tethya* dans des conditions naturelles. Ce bourgeon peut se détacher au bout d'un mois et évoluer normalement. Mais ces expansions sont le plus souvent le point de départ de véritables « coulées » cellulaires : ainsi se réalisent des chaînes de plusieurs centimètres dont la plasticité est très grande, comme le prouvent les variations de diamètre observées jour après jour, le long de ces éléments.

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Bourgeon de *Tethya* de 10 mois : 1, aspect morphologique;
2, coupe faisant apparaître l'anatomie de la jeune Éponge reconstituée.


1.


2.

Ces « coulées » massives se produisent vers le quatrième mois après le début de l'expérience. La fragmentation de ces chaînes donne naissance à des éléments sphériques hérissés de spicules qui commencent à se fixer au bout de 10 mois, en émettant à leur tour de fines expansions.

L'étude histologique révèle, dès ce moment là, la présence dans ces individus de nombreuses corbeilles vibratiles, très abondantes dans la zone centrale. Des lacunes correspondant aux canaux inhalants et exhalants sont bordées de beaux pinacocytes, alors que le cortex, nettement individualisé, est très riche en lophocytes de différentes formes. Quelques strongyloxes rayonnent à partir du centre, bordés par un tissu dont la composition est à peu près celle de l'ectosome. Les lacunes n'apparaissent que relativement tard et les bourgeons demeurent longtemps dans un état massif.

Contrairement à ce que pensent certains auteurs, qui voient dans les sorites des formations d'origine strictement corticales, nous considérons que ces éléments pourraient prendre naissance beaucoup plus bas. Les strongyloxes qui constituent la charpente des bourgeons sont en effet entourés dans la partie pédicellaire établissant le contact avec l'Éponge mère, par des lophocytes et des amibocytes sphéruleux, fortement étirés; cette composition est à peu près identique à celle des gaines entourant les spicules qui rayonnent à partir du centre. Le bourgeon pourrait donc se former par montée vers la surface d'un faisceau de spicules entourés de leur gaine, élément autour duquel seraient entraînées des cellules corticales, en particulier des amas d'amibocytes sphéruleux qui sont probablement des archéocytes. Cette interprétation permettrait d'expliquer la présence, dès le départ, d'une limitante pinacocytaire (d'origine maternelle) plus ou moins altérée et en desquamation et d'une couche sous-jacente de cellules mères d'asters. Les cellules sphéruleuses isolées et celles qui forment des amas, se répartissent de façon assez régulière autour d'une zone centrale constituée par des lophocytes. Ces derniers, dont le corps cellulaire fortement granuleux est parfois séparé de son pinceau fibrillaire doivent correspondre à ce que beaucoup d'auteurs ont appelé les archéocytes à petites granulations.

La zone d'amibocytes sphéruleux envoie des trainées cellulaires vers le centre du bourgeon et les nombreuses figures d'amitose observées dans ces éléments permettent de les considérer comme le point de départ de plusieurs lignées, en particulier des choanocytes. Des amibocytes rattachables aux catégories classiques, ainsi que des polyblastes à protoplasme clair sont reconnaissables en nombre bien inférieur.

Il y a une grande ressemblance entre l'édification de la région choanosomiale de la jeune *Tethya* et celle de la Spongille à partir d'une gemmule. Nos observations ne nous ont cependant jamais permis de découvrir des mitoses mais seulement des amitoses irrégulières par clivage.

(*) Séance du 5 octobre 1964.
(1) *Phys. Trans.*, 1862, p. 819.
(2) *Arch. Zool. expér.*, 8, 1879, p. 417.
(3) *Arch. Mikros. Anat.*, 16, 1879, p. 626.
(4) *Nov. Act. Abh. Kais. Leopol. Carol. Dtsch. Akad. Natarforsch.*, 69, n° 1, 1898.
(5) *Arch. Zool. expér.*, 3e série, 8, 1900, p. 1.
(6) *Ztschr. wiss. Zool.*, 70, 1901, p. 263.
(7) *Rec. Trav. St. Mar. Endoume*, 11, n° 6, 1953, p. 1.
(8) *Comptes rendus*, 68, 1869, p. 86.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouvelles données sur la diapause et la régénération caudale d'*Allolobophora icterica (*Sav.*) (*Oligochète,* Lumbricidæ). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'ablation du ganglion sous-œsophagien et de la région antérieure de la chaîne nerveuse inhibe l'activité des *A. icterica* amputés dans la région caudale mais ne s'accompagne pas d'une régénération régulière des segments disparus. La régénération caudale exerce elle-même une influence inhibitrice sur l'activité des Vers.

J'ai déjà montré [1] que, chez *A. icterica*, l'ablation du cerveau ou de l'ensemble des centres nerveux antérieurs provoquait un état de « pseudo-diapause » comparable à la diapause observée dans les conditions naturelles. Dans le cas d'individus amputés à divers niveaux de la région caudale, la régénération des segments disparus s'effectue au cours de la « pseudo-diapause ».

Afin de préciser l'influence des différents centres nerveux sur l'activité et la régénération caudale, j'ai pratiqué chez *A. icterica* l'ablation simultanée du ganglion sous-œsophagien, de la chaîne nerveuse jusqu'au sixième segment compris et des 30 derniers segments, le cerveau restant intact.

Les animaux utilisés pour ce travail étaient tous à maturité sexuelle, les techniques opératoires ne différant pas de celles indiquées précédemment [1].

112 Lombriciens ont fait l'objet de deux séries opératoires identiques au cours du printemps 1964. Le comportement des Vers a présenté une similitude telle, dans les deux séries, qu'il me paraît plus simple de grouper les résultats obtenus.

56 *A. icterica* ont subi simultanément l'ablation du ganglion sous-œsophagien, du début de la chaîne ventrale et des 30 derniers segments. 56 individus utilisés comme témoins ont été seulement amputés des 30 derniers segments. Les Oligochètes ont été élevés par petits lots dans des cristallisoirs remplis de terre humide et maintenus dans des conditions de température peu variables (18-20°C). Au bout de six semaines, parmi les 51 survivants (sur 56 opérés), 41 étaient en « pseudo-diapause » et 10 en activité; sur les 41 Lombriciens enroulés, 21 portaient des régénérats de taille inégale dont 11 étaient très développés, 5 de petite taille et 5 au début de leur différenciation. Les 56 témoins sont restés actifs, aucun n'a régénéré la région postérieure disparue.

Chez des animaux amputés du même nombre de segments, l'ablation du ganglion sous-œsophagien et de la région antérieure de la chaîne nerveuse a donc des effets différents de ceux produits par l'ablation du

cerveau; si, dans de nombreux cas, on retrouve bien l'état de « pseudo-diapause », la régénération n'intervient plus qu'irrégulièrement. L'ablation des ganglions cérébroïdes était suivie en effet d'une régénération caudale régulière et synchrone, les individus opérés et amputés à la même date développant, à de rares exceptions près, leurs régénérats dans des temps très voisins ([2]).

Des centaines d'observations faites aussi bien dans les conditions naturelles qu'en élevage démontrent que la rupture spontanée de la diapause intervient seulement au moment où le régénérat caudal a atteint une taille importante.

J'ai tenté de vérifier expérimentalement l'existence d'une relation entre le développement du régénérat et l'activité des Vers.

Dans un ensemble de séries expérimentales où les *A. icterica* avaient subi simultanément l'ablation du cerveau et d'une partie de la région caudale, la rupture de la « pseudo-diapause » à 18-20°C se produit environ six semaines après l'opération. Deux conditions sont nécessaires à la réactivation des individus opérés : la régénération du cerveau doit être complète; cette première condition est nécessaire mais n'est pas suffisante : en effet, la rupture de la « pseudo-diapause » n'intervient qu'au moment où la taille du régénérat caudal est devenue importante. Quand le développement du régénérat est moins avancé (ce qui se produit pour un très petit nombre d'individus, généralement inférieur à 10 %, dans chaque série expérimentale), les Lombriciens restent enroulés bien qu'ils aient régénéré leur cerveau.

Deux séries expérimentales distinctes réalisées au cours du printemps et de l'été 1964 m'ont permis de préciser l'influence du régénérat caudal sur la rupture de la « pseudo-diapause ». Les résultats de ces deux séries sont tellement concordants qu'ils peuvent être présentés en un seul exposé.

64 *A. icterica*, à maturité sexuelle, ont subi simultanément l'ablation du cerveau et une amputation au niveau de l'intersegment 80/81.

Les Lombriciens opérés ont été placés par petits lots dans des cristallisoirs d'un litre remplis de terre et maintenus à la température de 18-20°C. L'humidité du milieu d'élevage a été entretenue à une valeur convenable pendant la durée de l'expérience. Au bout de trois semaines, la moitié des individus décérébrés et amputés (32 *A. icterica*) a été examinée : les Vers étaient tous enroulés, 30 d'entre eux portant des régénérats postérieurs déjà bien différenciés. Ces 30 Lombriciens ont alors été réamputés de leur régénérat et des trois segments précédents. Les deux individus dépourvus de régénérat caudal ont subi également une nouvelle amputation éliminant les trois derniers segments. Remis aussitôt en élevage dans les mêmes conditions, les Lombriciens réamputés se sont enroulés à nouveau. L'état des 32 autres *A. icterica* n'a pas été modifié.

Six semaines après le début de l'expérience, parmi les 32 Vers amputés une seule fois, 29 étaient actifs et 3 encore enroulés; 28 des 29 individus

en activité avaient développé des régénérats postérieurs importants; les 3 *A. icterica* encore enroulés étaient porteurs de régénérats déjà très développés.

Parmi les 32 Vers soumis à deux amputations successives, 30 étaient enroulés et porteurs de petits régénérats, les deux individus actifs en étant au contraire dépourvus.

A la fin de chaque expérience, la région antérieure des Lombriciens a été examinée sur coupes histologiques sériées. Tous les animaux, qu'ils aient ou non subi une seconde amputation caudale, avaient alors régénéré les ganglions cérébroïdes enlevés six semaines auparavant. La rupture spontanée de la « pseudo-diapause » n'est cependant intervenue que chez les individus amputés une seule fois dont le régénérat caudal avait achevé son édification. Les *A. icterica* qui avaient subi une seconde amputation retardant la croissance du régénérat n'ont pas repris leur activité en dépit de la régénération complète de leur cerveau.

Il parait ainsi vraisemblable que le développement du régénérat inhibe pendant un certain temps l'activité des Vers; son action s'exerce sans doute par l'intermédiaire des centres nerveux antérieurs. Cette conclusion rejoint celle qui avait été formulée antérieurement [3] : dans les cas où l'enroulement est favorisé par dessiccation du milieu d'élevage, la réhydratation du milieu entraîne régulièrement la réanimation de tous les *A. icterica* intacts mais reste au contraire inefficace vis à vis des individus en voie de régénération caudale.

(*) Séance du 5 octobre 1964.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.
(2) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4345.
(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2411.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

ENTOMOLOGIE. — *Observations sur la réduction alaire chez les* Blattodea *(Insectes Dictyoptères)*. Note (*) de M. **Jean-Claude Lefeuvre**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

L'évolution régressive des organes de vol est un phénomène qui semble avoir touché des représentants de la plupart des Ordres d'Insectes ptérygotes. Cette réduction alaire s'est manifestée très tôt chez les *Blattodea*, dès le Westphalien ([1]). Elle s'extériorise actuellement dans cet ordre, par un polymorphisme alaire particulièrement intéressant puisqu'on trouve toute une série d'intermédiaires entre des espèces de Blattes à ailes complètement développées et des espèces dites « aptères ».

Avant d'entreprendre une étude du déterminisme de cette réduction alaire, il était nécessaire d'en tenter l'analyse morphologique et anatomique, ce qui n'avait été entrepris, à notre connaissance, que par Lemche ([2]). C'est dans ce but que nous avons étudié l'organogenèse des nerfs et des trachées d'un certain nombre de *Blattodea*.

Chez une Blatte à ailes normalement développées, telles que *Periplaneta americana* L. ou *Blabera craniifer* Burm. (*fig.* 1), les ébauches alaires méso et métathoraciques subissent, entre autres, lors de la mue imaginale ([3]) :

— une torsion vers l'arrière dans un plan horizontal qui amène l'axe général de l'aile, défini par l'orientation de la trachée radiale, parallèle à l'axe du corps;

— la formation d'une base alaire mobile par le jeu de sclérites alaires;

— un allongement et un élargissement général de l'ébauche alaire;

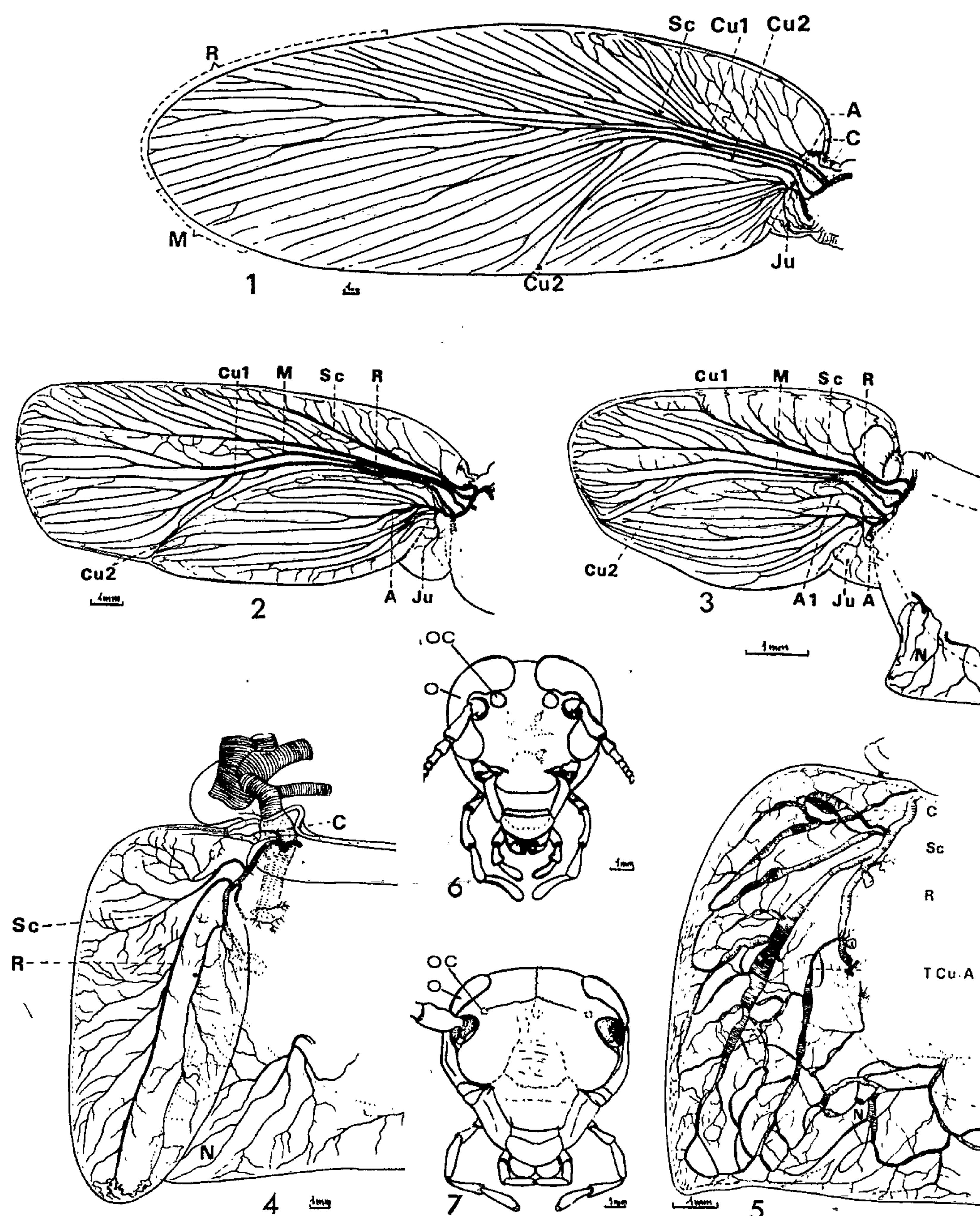
— une scission entre le champ notal ([4]) et le champ anal.

C'est l'ensemble de ces quatre phénomènes, ou seulement l'un d'entre eux, qui peut, chez les *Blattodea*, disparaître ou se réaliser d'une manière atténuée, ce qui se traduira par un polymorphisme alaire spécifique.

La comparaison des ailes d'une Blatte brachyptère telle que *Blatta orientalis* L. avec celle d'une des Blattes précitées, permet de constater que la différence majeure réside dans la disparition de la portion distale de l'aile. Cette réduction touche davantage l'aile métathoracique que la mésothoracique et elle est plus importante chez la femelle que chez le mâle, ce qui détermine un dimorphisme sexuel (cas fréquent dans cet ordre d'Insecte) (*fig.* 2, et 3).

Chez une Blatte microptère, telle que *Loboptera decipiens* Germ., seule l'ébauche alaire mésothoracique va subir un début de métamorphose à la mue imaginale; cela se traduira, entre autres, par la scission champ notal-ébauche alaire et la formation partielle de sclérites antérieurs. Mais, alors que la séparation s'effectuait, chez les Blattes brachyptères

et macroptères, entre le champ notal et le champ anal, elle s'effectue, chez *Loboptera*, entre le champ cubital et le champ anal; ce dernier étant reporté sur le champ notal, ainsi que le montre la position du nerf anal ([3]).



Aile mésothoracique : 1, *Blabera craniifer* Burm.; 2, *Blatta orientalis* L. mâle; 3, id., femelle; 4, *Loboptera decipiens* Germ.; 5, *Gromphadorhina lævigata* S. et Z. — A, trachée anale; A 1, trachée anale 1; C, trachée costale; Cu 1, trachée cubitale 1; Cu 2, trachée cubitale 2; Ju, champ jugal; M, trachée médiane; N, champ notal; R, trachée radiale; Sc, trachée sous-costale; T. Cu. A, trachée cubito-anale.

Tête : 6, *Blabera craniifer* Burm., mâle; 7, *Gromphadorhina lævigata* S. et Z., mâle. — O, œil; Oc, ocelle.

Il faut noter que chez ces Blattes microptères, la trachée costale est issue de la trachée transversale basale, alors qu'elle se formait à partir du tronc trachéen antéro-dorsal chez une Blatte macroptère, telle que *Blabera craniifer* [4]; la trachée médiane semble avoir disparu dans la plupart des cas, ou n'est représentée que par une fine ramification [5] (l'emplacement présumé de la nervure médiane étant souligné par l'affrontement de ramifications secondaires de la trachée radiale et de la suivante); le groupe de trachées cubito-anal n'est plus représenté que par une trachée simple ou, le plus souvent, bifurquée; le champ jugal [4] disparaît (*fig.* 4).

L'absence d'évolution morphologique de l'ébauche alaire métathoracique de *Loboptera*, lors de la mue imaginale, nous conduit au cas extrême de la réduction de l'aile chez les *Blattodea*, celui des Blattes dites « aptères », telle que *Gromphadorhina lævigata* S. et Z. (*fig.* 5). Celle-ci possède un véritable développement amétabole acquis sans doute secondairement [6].

Il est important de noter que, mis à part quelques différences, (telles que celles mentionnées pour *Loboptera*, plus l'hypertrophie des principaux troncs trachéens et une tendance à la coalescence des extrémités trachéennes distales), ces Insectes possèdent les mêmes nerfs et les mêmes trachées alaires que des Blattes normalement ailées. Leur aptérisme apparaît ainsi comme fondamentalement différent de celui de certains Insectes et c'est pourquoi nous avons proposé le nom de *subaptère* [3] : Insecte adulte à ébauches alaires de type larvaire, pour définir ce cas extrême de la réduction de l'aile chez les *Blattodea*.

Nous savons que le brachyptérisme est souvent accompagné par d'autres modifications morphologiques [7] et en particulier par une régression des yeux et des ocelles (qui prennent une allure larvaire); ce fait est particulièrement net chez les Blattes. La réduction oculaire, en particulier, suit exactement la régression des organes alaires (*fig.* 6 et 7). D'autre part, on remarque chez *Gromphadorhina* à l'état imaginal, la présence d'une ligne ecdysiale et un nombre de stades larvaires réduit par rapport à celui de Blattes à ailes bien développées.

Tout semble donc se passer comme si la réduction alaire n'était que le reflet d'une perte d'aptitude plus ou moins prononcée à la métamorphose [8], lors de la mue imaginale; ce qui pourrait être provoqué par un déséquilibre hormonal conduisant, à la limite, à un véritable état néoténique. Si l'on ajoute à ceci l'apparition de mâles macroptères chez des espèces présentant normalement un brachyptérisme atténué [(variation atavique) (ce fait est extrêmement rare chez les Blattes : il n'a été signalé que chez *Alluaudellina cavernicola* Shelford [9], *Blatta orientalis* L. [10], *Pycnoscellus surinamensis* L., *Byrsotria fumigata* Guérin [11])] on pourrait penser qu'il est possible, dans certains cas, d'extérioriser ce macroptérisme latent en agissant sur l'équilibre endocrinien [12]. La découverte de gynandromorphes, *mâle et macroptère d'un côté, femelle et brachyptère de*

l'autre, chez *Byrsotria fumigata* ([13]), l'étude de l'organogenèse des trachées alaires mettant en évidence une évolution différente des ébauches alaires, au cours de la vie larvaire, chez les Blattes aptères et macroptères, certaines de nos expériences qui montrent que la différenciation et la détermination des ébauches alaires paraît être définitive dès le premier stade larvaire ([14]), autorisent à envisager que, dans d'autres cas, le problème est surtout dominé par des facteurs génétiques.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) D. Laurentiaux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3971.

([2]) M. Lemche, *Vidensk Medd. Dausk. Foren*, 106, 1942, p. 287-318.

([3]) R. A. Poisson et J.-C. Lefeuvre, *Bull. Biol. France et Belgique*, 96, 1962, p. 169-175.

([4]) J.-C. Lefeuvre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 755.

([5]) Cette « oblitération » de la trachée et, peut-être, de la nervure médiane chez les Blattes microptères, est annoncée par l'absence d'un nerf médian, bien individualisé, chez les Blattes macroptères; par l'extrême réduction de cette nervure dans l'aile métathoracique des Blattes normalement ailées et enfin par l'instabilité de son origine (soit à partir du groupe de trachées sous-costo-radial, soit du groupe cubito-anal), ce qui la fait désigner sous le nom de *nervure indifférente* (Seguy, *Mém. Mus., Nat. Hist., nat.*, 21, 1959, p. 48). Elle entre peut-être dans le cadre de cette tendance à la simplification notée à propos de la nervure P. Cu = A I (Laurentiaux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1884).

([6]) La présence d'un organe chordotonal proprioceptif en rapport avec le nerf costal de « l'aile » antérieure de *Loboptera* et de *Gromphadorhina*, semble bien apporter la preuve directe que la « réduction » de l'aile est apparue d'une manière secondaire chez les Blattes.

([7]) R. A. Poisson, *Revue Scientifique* n° 3262-63, 1946, p. 605-617.

([8]) Nous employons ici le terme de « métamorphose », bien qu'il s'agisse d'Insectes hémimétaboles (Imms, *A general Textbook of Entomology*, Methuen, London, 1957, p. 224).

([9]) L. Chopard, *Livre du Centenaire*, Soc. Ent. France, 1932.

([10]) R. A. Poisson, Communication orale.

([11]) L. M. Roth et E. R. Willis, *Smithson Misc. Coll.*, 141, 1960, p. 1-470.

([12]) T. R. E. Southwood, *Proc. Roy. Ent. Soc. London* (A), 36, 1961, p. 63-66.

([13]) E. R. Willis et L. M. Roth, *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 52, 1959, p. 420-429. (Le Docteur L. M. Roth a bien voulu nous communiquer deux nouveaux gynandromorphes de *Byrsotria*.)

([14]) Résultats comparables à ceux obtenus chez les Grillons (R. Sellier, *Ann. Sc. Na . Zool.*, 16, 1954, p. 595-742).

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Rennes.)

CYTOLOGIE. — *Structures et rapports particuliers des mitochondries avec les membranes plasmiques d'hépatocytes de nouveau-nés.* Note (*) de MM. **Louis Joyon**, **Paul Malet** et **Jean-Pascal Turchini** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Étude infrastructurale des membranes plasmiques et de leurs rapports particuliers avec le chondriome dans les hépatocytes de la souris nouveau-née. Les membranes cellulaires sont sensiblement rectilignes dans leur ensemble. Des replis membranaires, très peu nombreux par rapport à ceux de l'adulte, ont parfois une taille inhabituelle et un contenu très opaque aux électrons. Outre des desmosomes, les membranes présentent de larges zones d'épaississement et de densification qui limitent un espace intermembranaire réduit. Au niveau de ces zones viennent fréquemment s'accoler des mitochondries. Ces associations mitochondries-membrane plasmique s'effectuent par juxtaposition du feuillet externe de la double membrane mitochondriale à la membrane cellulaire.

Nous avons précédemment rapporté quelques observations sur l'infrastructure du foie du nouveau-né [(6), (7), (12)]. Nous tentons ici de décrire, toujours dans des hépatocytes de ce foie (chez la Souris), certains aspects particuliers des membranes et de leurs rapports avec le chondriome. Les animaux choisis pour nos examens sont des souriceaux nouveau-nés, de souche C 57 BL, âgés de 1, 4 et 20 h. Les fragments de foie sont fixés dans l'acide osmique tamponné, selon Palade, et inclus à l'épon. Les coupes sont faites au microtome Servall Porter Blum et examinées au microscope Siemens Elmiskop I. Les préparations sont contrastées au protoxyde de plomb ou au nitrate d'uranyle.

Les membranes plasmiques des hépatocytes sont sensiblement rectilignes dans leur ensemble (*fig.* 1, 2, 5). Les replis sur leur trajet sont beaucoup moins fréquents que chez l'adulte. En outre, ces replis sont de morphologie particulière (*fig.* 1, 4, 5) : ils sont souvent pairs et opposés (*fig.* 1)

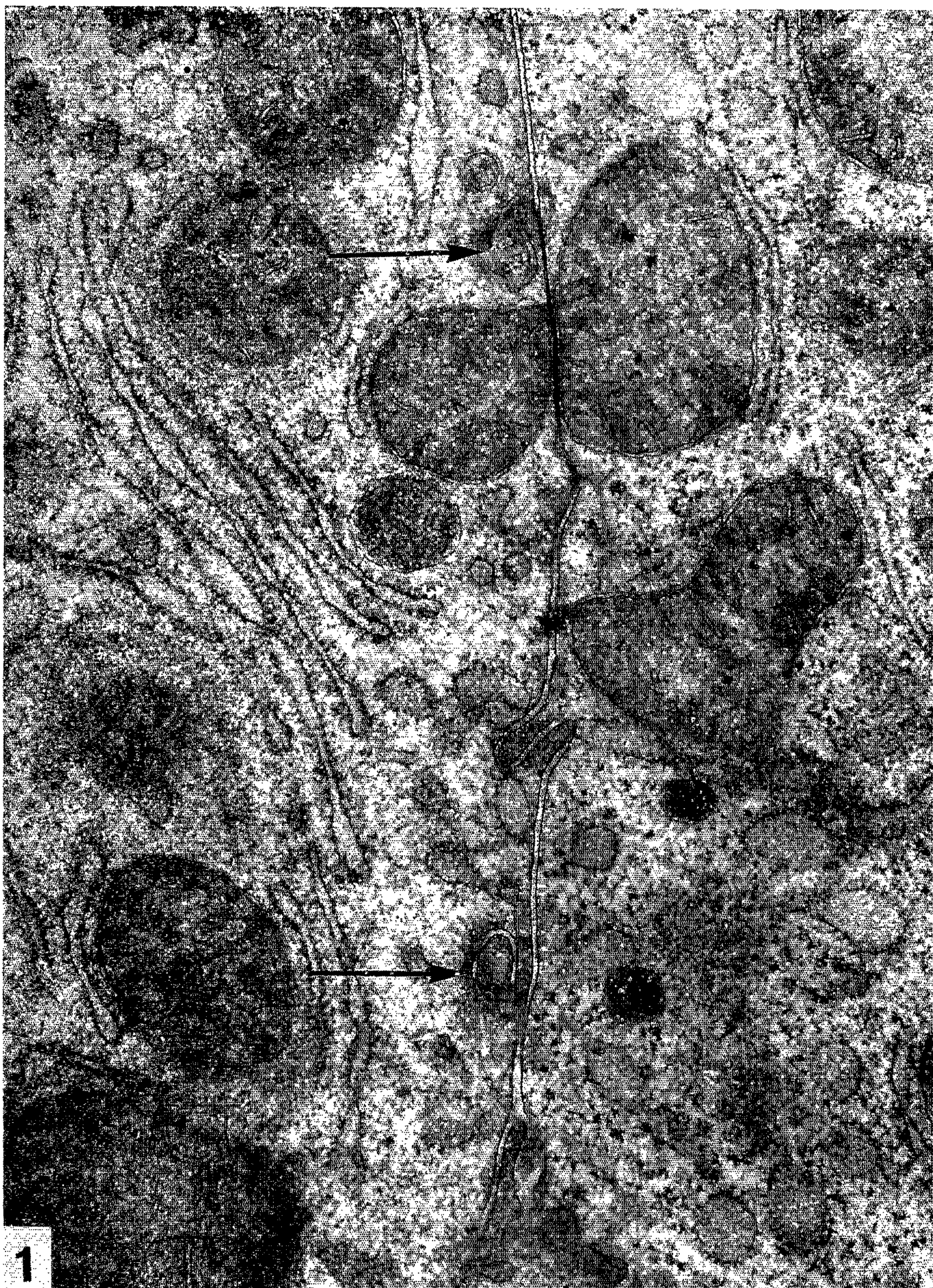
Explication des Figures.

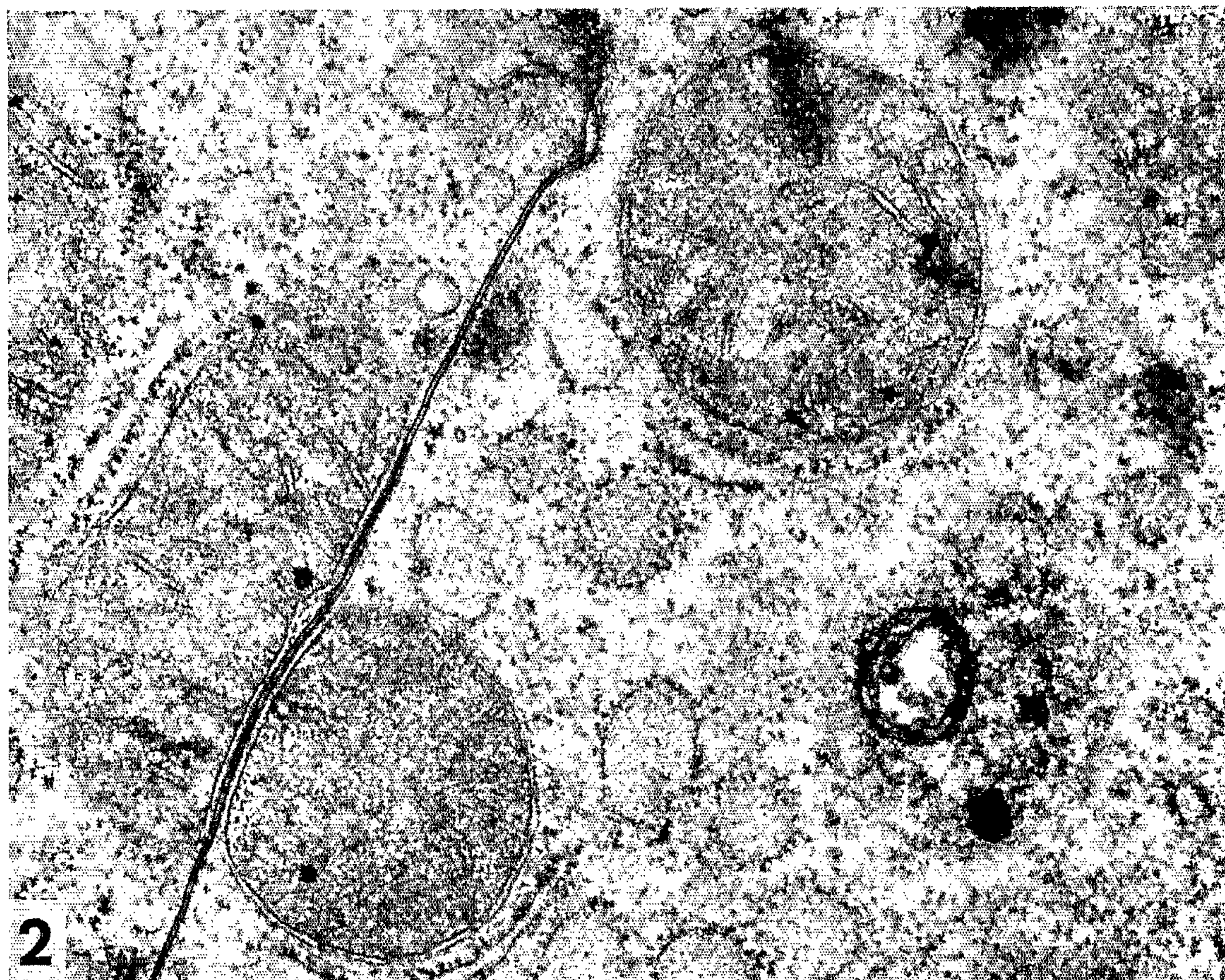
Fig. 1. — Longue zone d'épaississement de deux membranes cellulaires voisines, avec accolement à son niveau de deux mitochondries hétérocellulaires en opposition. Présence d'un prolongement mitochondrial en direction d'une différenciation membranaire de type desmosomique; double repli intercellulaire renfermant un cytoplasme particulièrement dense. Autres replis membranaires de plus grande taille en section transversale (flèches). (G × 30 000.)

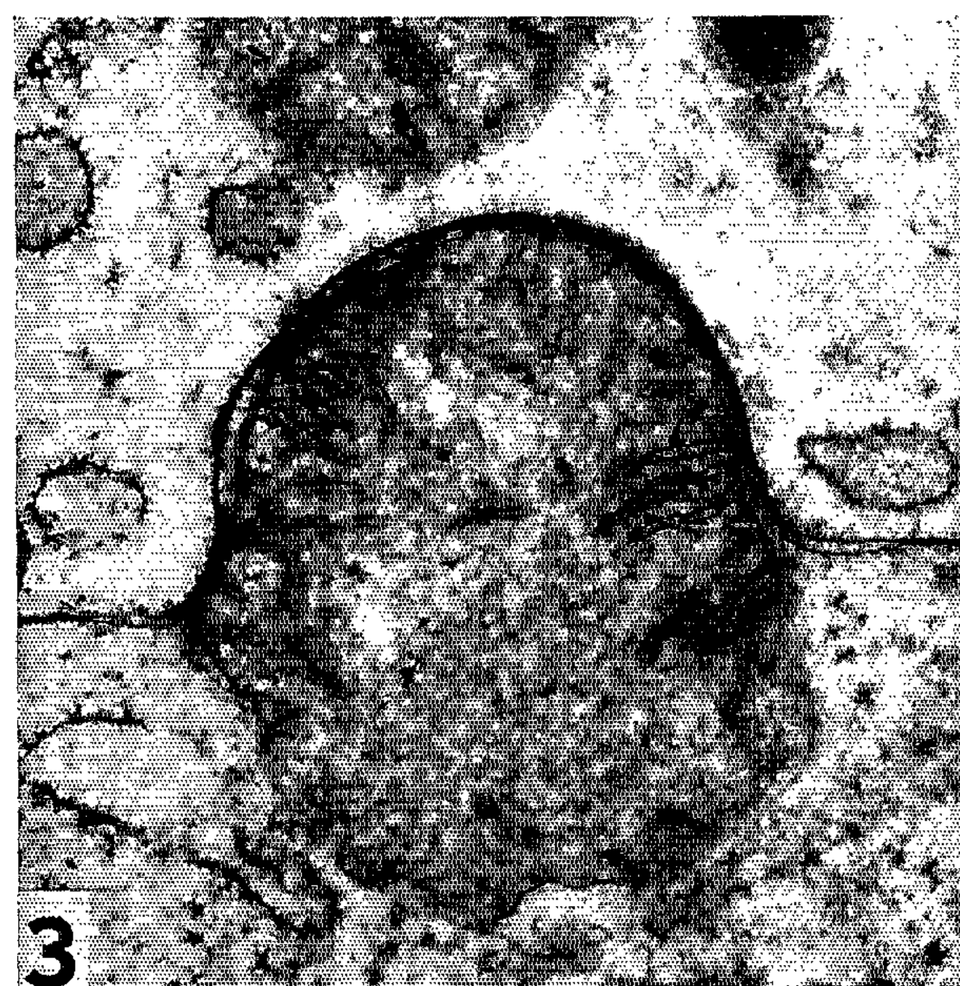
Fig. 2. — Longue zone d'épaississement et de densification de membranes cellulaires opposées avec espace intermembranaire réduit. Accolement de deux mitochondries en regard de cette zone. (G × 42 000.)

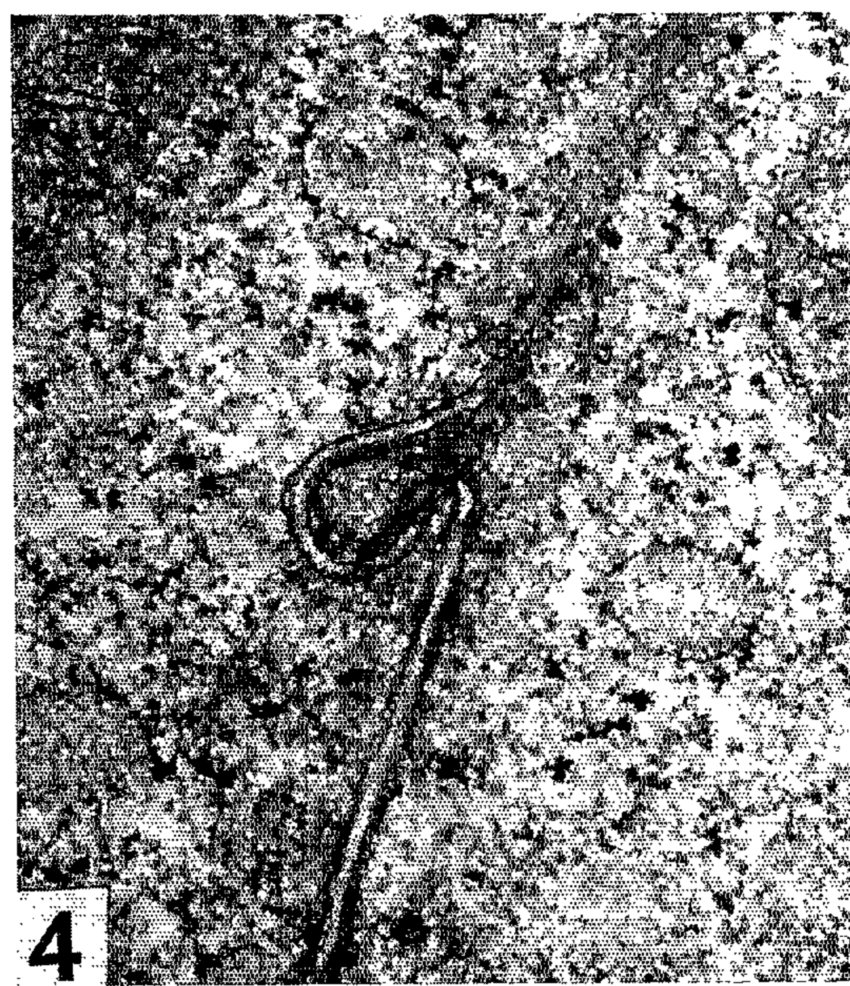
Fig. 3. — Accolement impair d'une mitochondrie contre une portion épaissie et densifiée de la membrane plasmique avec saillie dans la cellule opposée; rassemblement et réorientation des crêtes internes mitochondriales perpendiculairement à la membrane déprimée en demi-cercle. (G × 30 000.)

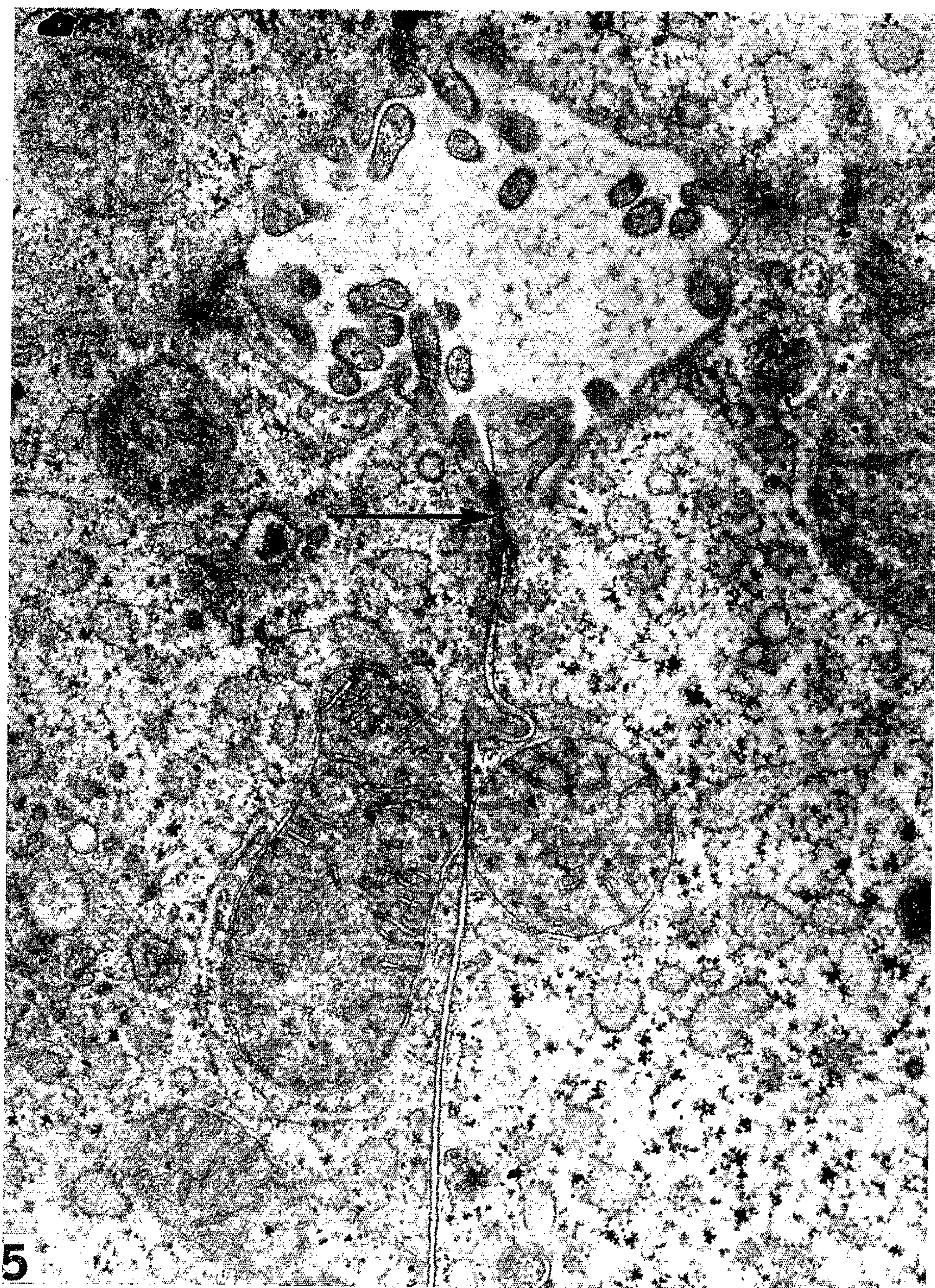
Fig. 4. — Repli membranaire à contenu cytoplasmique dense. (G × 30 000.)


1


2


3


4


5

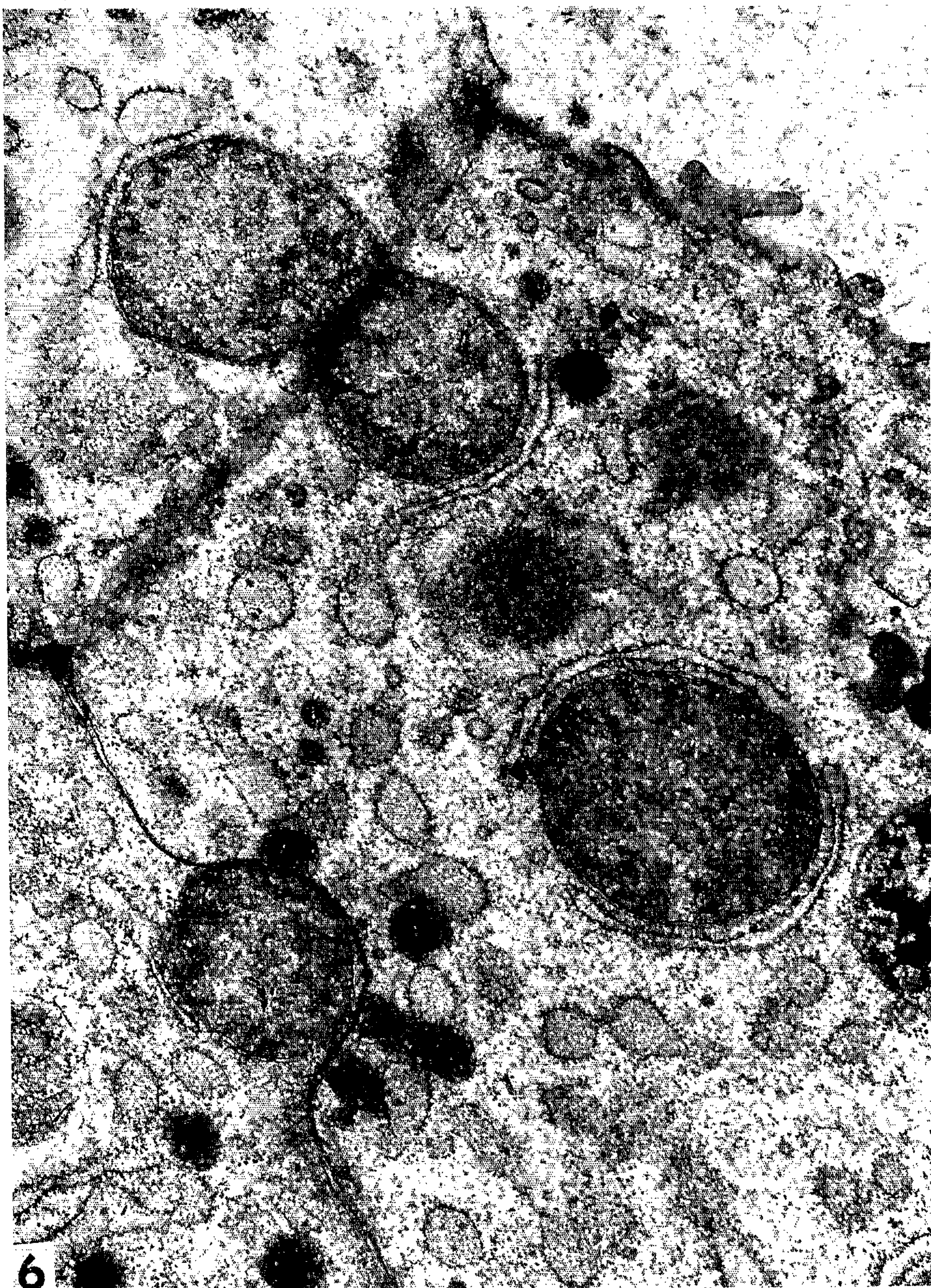

6

Fig. 5. — Présence d'un cadre intercellulaire (flèche) au niveau d'un canalicule biliaire; repli membranaire; accolement de deux mitochondries à des membranes plasmiques épaissies et densifiées. (G × 30 000.)

Fig. 6. — Accolement impair d'une mitochondrie sur une zone membranaire épaissie avec saillie dans la cellule opposée; accolement symétrique et bilatéral de deux mitochondries aux membranes de deux hépatocytes voisins (coupe oblique). (G × 30 000.)

et peuvent atteindre une taille inhabituelle et ainsi former des prolongements pédonculés ampulliformes d'assez grand diamètre. Le contenu de ces prolongements est alors fait d'un cytoplasme particulièrement dense (*fig.* 1, 4). Des desmosomes sont également présents et situés, soit sur le pourtour des canalicules biliaires (*fig.* 5, flèche), soit en d'autres points des faces de jonctions cellulaires. En d'autres points, les membranes subissent des transformations assez notables : sur une longueur variable, les membranes plasmiques juxtaposées de deux cellules voisines peuvent présenter respectivement des épaississements marqués et une augmentation considérable de leur opacité, de leur densité électronique. Elles limitent alors un espace intercellulaire, de largeur réduite parfois très rétréci, lui-même semble-t-il de densité accrue (*fig.* 1, partie supérieure; *fig.* 2, 3, 5, au centre; *fig.* 6). C'est au niveau de ces limites cellulaires modifiées que le chondriome affecte des rapports particuliers avec les membranes plasmiques. En effet, on peut observer, très fréquemment, des associations étroites de mitochondries avec les membranes hépatocytaires, justement à la hauteur de leurs lignes d'épaississement et de densification. En fait, ces associations semblent se réaliser par accolement ou du moins rapprochement des feuillets mitochondriaux externes contre les membranes. Souvent ces accolements sont pairs, bilatéraux : deux mitochondries hétérocellulaires jumelées se disposent, en regard l'une de l'autre, de part et d'autre d'une face de jonction interhépatocytaire (*fig.* 1, 2, 5). Quelquefois ces accolements sont impairs, unilatéraux. Une mitochondrie d'une seule cellule s'associe à la membrane plasmique qui peut former à ce contact une dépression hémicyclique (*fig.* 3, 6). Ces associations s'accompagnent quelquefois de remaniements structuraux internes des mitochondries avec réorientation des crêtes perpendiculairement aux surfaces d'accolement (*fig.* 3, 5). En outre, d'autres mitochondries envoient des expansions digitiformes ou pédicellaires en direction de la membrane plasmique. Cette dernière présente alors fréquemment en regard du prolongement mitochondrial une zone densifiée (*fig.* 1) du type « zonula adherens » [(3), (8)].

Dans les hépatocytes du nouveau-né, la rareté des replis membranaires explique l'aspect sensiblement rectiligne des limites cellulaires. Elle rend compte de la faible cohésion du tissu hépatique non encore doté de systèmes complets d'adhérence intercellulaire.

Toutefois, certains de ces replis membranaires de morphologie particulière pourraient exercer une activité morphogénétique à l'égard d'orga-

nites intracellulaires. Robertson a d'ailleurs émis l'hypothèse de la formation de mitochondries à partir des membranes plasmiques (9). Des différences ultrastructurales fines existent cependant entre les systèmes membranaires mitochondriaux et plasmiques (11). Les raisons de l'accolement des mitochondries aux membranes cellulaires demandent également à être élucidées. Le chondriome pourrait participer à l'élaboration de constituants membranaires, soit par apport d'énergie (phosphorylations, oxydations), soit en intervenant dans la synthèse de composés phospholipidiques [*cf.* divers auteurs (2), (4), (5), (10), sur le rôle des mitochondries notamment dans la synthèse des lipides]. Ainsi pourraient être constituées après intervention des mitochondries des zones à valeur desmosomique. D'ailleurs les zones densifiées décrites ici sont peut-être de durée transitoire et pourraient correspondre à des points d'allongement des membranes. Les rapports, décrits par les auteurs, des mitochondries avec d'autres organites tels que noyau, ergastoplasme, centre cellulaire seraient l'expression morphologique de processus métaboliques cellulaires de cet ordre.

(*) Séance du 5 octobre 1964.
(1) Avec la collaboration technique de Paul Guillaume et Jeanine Guillaume.
(2) J. André, *Thèse Sciences*, Clermont-Ferrand, 1961, 185 pages.
(3) M. G. Farquhar et G. E. Palade, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 375-412.
(4) J. F. D. Ferreira, *Thèse*, Lisbonne, 1959, 214 pages.
(5) Cl. Magnan, *Traité de Microscopie électronique*, II, Herman, Paris, 1961.
(6) P. Malet, L. Joyon et J.-P. Turchini, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1367.
(7) P. Malet, L. Joyon et J.-P. Turchini, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5067.
(8) A. Policard, *Pr. Med.*, 71, 1963, p. 2389-2392.
(9) J. D. Robertson, *Biochem. Soc. Symp.*, 16, 1959, p. 3-43.
(10) C. Rouiller, *Intern. Rev. Cytol.*, 9, 1960, p. 227-292.
(11) F. S. Sjöstrand, *J. Ultr. Res.*, 9, 1963, p. 340-361 et 561-580.
(12) J.-P. Turchini, L. Joyon et P. Malet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2405.

(*Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine*
et *Laboratoire de Zoologie*
de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

EMBRYOLOGIE. — *Mise en évidence histochimique d'une Δ^5-3β-hydroxy-stéroïde-déshydrogénase dans les gonades non différenciées et en cours de différenciation des mâles génétiques de l'Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Alain Collenot**, présentée par M. Robert Courrier.

Une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase a été décelée par réaction histochimique dans les gonades non différenciées et en cours de différenciation chez des mâles génétiques de *Pleurodeles waltlii*. En outre, l'enzyme est absente au niveau des gonades aux stades correspondants chez des animaux traités par le benzoate d'œstradiol.

La technique histochimique mise au point par Wattenberg ([1]) et modifiée par Levy, Deane et Rubin ([2]) permet de mettre en évidence dans les tissus, l'activité d'une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dépendant du NAD (nicotinamide-adénine dinucléotide). Cette enzyme catalyse la transformation de la déhydroépiandrostérone en androsta-4-ène-3,17-dione qui est une étape importante d'une voie de la biosynthèse des hormones stéroïdes.

Grâce à cette technique, l'activité enzymatique a pu être décelée dans différents tissus producteurs de stéroïdes chez les Mammifères ([3]), les Sauropsidés [([4]), ([5])], les Sélaciens [([6]), ([7])] et les Téléostéens ([8]). Chez les Amphibiens Anoures, une activité Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénasique a été mise en évidence, d'une part dans le tissu interrénal chez *Xenopus lævis* dès la troisième semaine ([9]), chez les adultes de *Bufo bufo* ([10]) et chez les larves et les adultes de *Rana esculenta* ([11]), d'autre part dans les testicules, après l'administration de gonadotrophines, chez *Xenopus lævis* ([10]) et chez *Rana esculenta* ([11]).

Chez les Amphibiens Urodèles, l'activité enzymatique a été décelée dans les testicules d'adultes normaux de *Triturus cristatus carnifex* ([12]). D'autre part, chez *Pleurodeles waltlii* Michah., une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase a été mise en évidence dans le tissu interrénal aux divers stades du développement ([13]) et dans les testicules des adultes normaux mature et immature ([14]).

Ces derniers résultats nous ont amené à rechercher une activité Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénasique dans les testicules de *Pleurodeles waltlii* à des stades précoces du développement.

Nous avons appliqué la technique de Levy, Deane et Rubin ([2]) à des coupes de tissu frais effectuées au cryostat. Certaines coupes ont été mises à incuber dans un milieu contenant de la déhydroépiandrostérone (DHA), d'autres coupes qui ont servi de témoin, ont été mises à incuber dans un milieu dépourvu de DHA. Nous avons utilisé, pour cette étude, une ponte issue du croisement d'un mâle standard avec une néo-femelle (mâle génétique préalablement féminisé) dont la descendance est composée

uniquement d'individus mâles [15]. Les divers stades de développement sont désignés selon la numération de la table chronologique de Gallien et Durocher [16].

L'activité enzymatique existe dans les gonades à partir du stade 44 et nous l'avons ensuite décelée dans les gonades des larves aux stades 45, 48, 50, 52, 53. La métamorphose est atteinte à l'âge de 110 jours en moyenne; au stade 48, les larves sont à la moitié de la vie larvaire, et, au stade 53, aux trois-quarts de celle-ci. Les granules de formazan sont localisés dans la partie centrale de la glande, au niveau des cellules des cordons sexuels. Leur présence, discrète dans les premiers stades étudiés, s'accentue aux stades 52 et 53 (*fig.* 1, 2 et 4) qui correspondent au début de la différenciation sexuelle et paraît redevenir discrète, aux stades 54 et 55, jusqu'à la métamorphose. Nous avons également observé la présence de granules de formazan au niveau du tissu interrénal, mais nous n'avons observé aucun dépôt de précipité sur les coupes qui ont incubé dans un milieu privé de DHA.

Des animaux de la même ponte, traités depuis le stade 45 par le benzoate d'œstradiol à la concentration, gynogène [15], de 200 µg/l et étudiés aux stades 52, 53 et 54 ont montré des gonades totalement dépourvues de précipité de formazan alors que celui-ci est présent au niveau de leur tissu interrénal (*fig.* 3).

En conclusion, une activité Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénasique qui est présente au niveau du tissu glandulaire dans le testicule mature de *Pleurodeles waltlii* et au niveau de petits îlots assimilables à du tissu interstitiel dans le testicule immature [14] (*fig.* 5 et 6) a été décelée, chez

EXPLICATION DES FIGURES.

Coupes de gonades de *Pleurodeles waltlii* à divers stades du développement montrant la réaction de la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase. Ch., chorde; G., gonade; I., tissu interrénal; T. g., tissu glandulaire.

L'échelle des figures 1, 2, 5 et 6 est indiquée sur la figure 3.

Fig. 1. — Animal au stade 52, coupe transversale colorée à l'hémalun-éosine. Cette coupe permet de montrer la topographie des gonades moins facile à distinguer sur les figures 2 et 3 en raison de la technique utilisée.

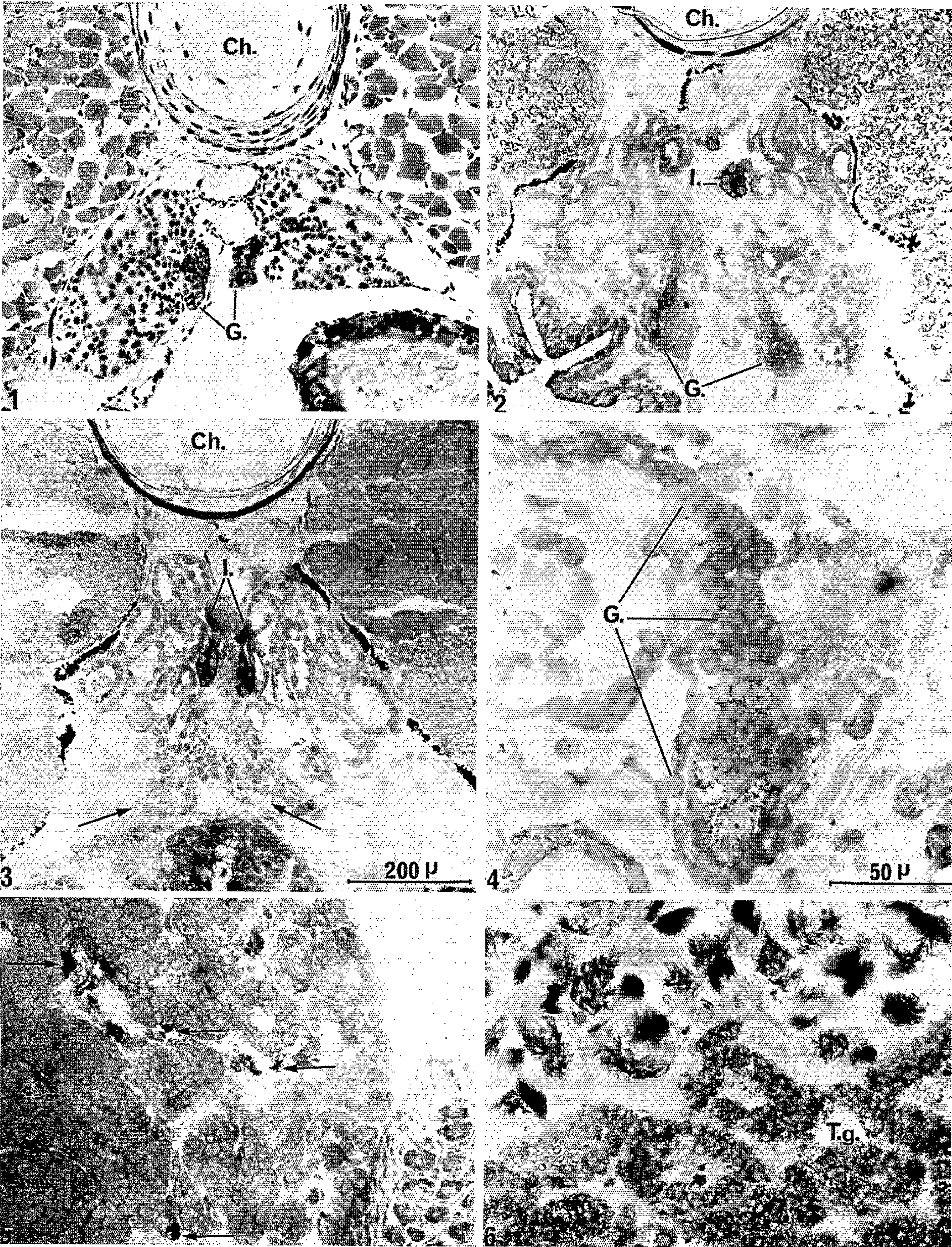
Fig. 2. — Animal au stade 52, coupe transversale. Dépôt de formazan dans le tissu interrénal et les gonades.

Fig. 3. — Animal au stade 52 traité par le benzoate d'œstradiol, coupe transversale. Les flèches indiquent l'emplacement des gonades. Le formazan est présent seulement dans le tissu interrénal.

Fig. 4. — Animal au stade 52. Coupe transversale d'une gonade. Présence de formazan à l'intérieur de la gonade.

Fig. 5. — Animal immature de 7 mois et demi. Coupe longitudinale du testicule. Les flèches indiquent les petits îlots où se dépose le formazan.

Fig. 6. — Animal mature de 10 mois. Coupe longitudinale du testicule. Cystes à spermatozoïdes et tissu glandulaire où se dépose le formazan.


Ch.
G.
1
Ch.
I.
G.
2
Ch.
I.
3
200 μ
G.
4
50 μ
5
T.g.
6

des mâles génétiques, dans les gonades indifférenciées et en cours de différenciation au niveau des cordons sexuels.

Dans l'état présent de nos connaissances, il n'est pas possible de préciser si l'activité enzymatique que nous avons observée au cours de la vie larvaire traduit l'existence d'une biosynthèse actuelle des hormones stéroïdes. Il est tentant de relier cette activité enzymatique aux processus de la différenciation sexuelle, mais le phénomène reste à établir chez les femelles génétiques en précisant, par ailleurs, les conditions de l'inhibition, par le benzoate d'œstradiol, de l'activité enzymatique au niveau des gonades. Ces recherches sont en cours. Les faits déjà acquis s'accordent avec les résultats obtenus par d'autres auteurs qui ont montré la mise en place précoce chez les larves d'Amphibiens de systèmes enzymatiques susceptibles d'intervenir dans le métabolisme des hormones stéroïdes [(9), (11), (13), (17)].

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) L. W. Wattenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 225-232.
(2) H. Levy, H. W. Deane et B. L. Rubin, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 932-943.
(3) B. L. Rubin, H. W. Deane et J. A. Hamilton, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 748-763.
(4) L. Arvy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1803.
(5) V. Botte, *Rend. Ist. Sc. Camerino*, 4, 1963, p. 205-209.
(6) G. Chieffi, V. Botte et T. Visca, *Acta med. Romana*, 1, 1963, p. 1-9.
(7) G. Collenot et R. Ozon, *Bull. Soc. Zool. France*, 89, 1964 (sous presse).
(8) G. Chieffi et V. Botte, *Nature*, 200, 1963, p. 793-794.
(9) J. Rapola, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, 64, 1962, p. 1-81.
(10) S. Pesonen et J. Rapola, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 2, 1962, p. 425-432.
(11) G. Chieffi et V. Botte, *Riv. Istoch. norm. pat.*, 9, 1963, p. 172-174.
(12) F. Della Corte, M. Galgano et L. Cosenza, *Arch. Zool. ital.*, 47, 1962, p. 353-363.
(13) L. Gallien, Ph. Certain et R. Ozon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5729.
(14) Ph. Certain, G. Collenot, A. Collenot et R. Ozon, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964 (sous presse).
(15) L. Gallien, *Bull. Biol. France et Belgique*, 88, 1954, p. 1-51.
(16) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. France et Belgique*, 91, 1957, p. 97-114.
(17) R. Ozon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2332.

*(Laboratoire d'Embryologie
de la Faculté des Sciences de Paris.)*

BIOLOGIE. — *Les DNA-polymérases du foie au cours de l'hypertrophie compensatrice. Conditions favorisant l'activation du DNA nécessaire à la réaction de polymérisation* (1). Note (*) de Mme ANNE-MARIE DE RECONDO, M. CHARLES FRAYSSINET et Mlle ÉLIANE LE BRETON, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans nos conditions expérimentales, les DNA-polymérases du foie en hypertrophie compensatrice utilisent beaucoup mieux comme « primer » (2) le DNA dénaturé par la chaleur que le DNA natif. Cependant, ce dernier peut être utilisé comme « primer » lorsqu'il a subi divers prétraitements, en particulier une pré-incubation en présence de surnageant d'homogénat de foies en hypertrophie compensatrice ou d'homogénat d'hépatomes.

Bollum a montré que la DNA-polymérase purifiée de thymus de veau utilisait préférentiellement comme « primer » du DNA à simple chaîne, c'est-à-dire du DNA dénaturé par la chaleur ou du DNA de ΦX 174 [(3), (4)]. Cet auteur a constaté par la suite que du DNA dégradé par divers moyens (sonication, attaque enzymatique ménagée) était également capable d'amorcer la réaction [(5), (6)].

En ce qui concerne l'enzyme du foie en hypertrophie compensatrice, dont la purification est moins poussée, les résultats sont très complexes. Certains auteurs utilisent comme « primer » du DNA natif [Mantsavinos et Canellakis (7), Goutier et Bologna (8), Guidice et Novelli (9)], d'autres obtiennent de meilleurs résultats avec du DNA dénaturé par la chaleur [Gray, Smellie et coll. (10), Bucher (11)]. D'autres enfin obtiennent des résultats variables : Behki et Schneider en fonction de la fraction tissulaire considérée (12), Sarkar et ses coll. signalant que la possibilité d'utiliser le DNA natif semble disparaître avec l'âge et réapparaître après hépatectomie (13).

Dans le cadre d'une étude d'ensemble des systèmes enzymatiques assurant la synthèse du DNA dans le tissu hépatique en voie de croissance, nous nous sommes proposés :

a. de voir si les DNA-polymérases du foie en hypertrophie compensatrice se comportaient comme l'enzyme purifiée de thymus de veau en ce qui concerne le DNA « primer »;

b. de rechercher les mécanismes qui physiologiquement pouvaient jouer le rôle de la dénaturation thermique.

TECHNIQUE. — Nous avons repris la méthode III de Bollum et Potter (14) utilisant comme source d'enzyme le surnageant d'homogénat de foie en hypertrophie compensatrice centrifugé 1 h à 100 000 g. Nous y avons apporté quelques modifications dont les principales sont les suivantes :

— nous avons diminué la dose de DNA « primer » (50 μg par essai);

— en fin d'expérience, nous avons séparé systématiquement le RNA du DNA selon la méthode de Schmidt et Thannhauser en pratiquant une hydrolyse alcaline assez douce (NaOH 0,2 N, 20 h à 37°C).

Le DNA préparé selon la méthode de Kirby à partir de thymus de veau nous a été fourni par la maison Choay ainsi que la DNAse I cristallisée (DNAse de pancréas de bœuf).

Nous avons utilisé de la thymidine $^{3}H^{*}$, marquée sur le cycle (Amersham) et d'une radioactivité spécifique de 40 mC/mM. Les comptages ont été effectués en scintillation liquide avec un Tricarb Packard.

Résultats. — Dans ces conditions expérimentales, le surnageant de foie en hypertrophie compensatrice incorpore effectivement beaucoup plus de thymidine tritiée lorsqu'on lui fournit comme « primer » du DNA soumis préalablement à une semi-dénaturation thermique. Cependant, sur 19 homogénats expérimentés, 4 ont réagi différemment et ont incorporé de la thymidine tritiée aussi bien en présence de DNA natif que de DNA dénaturé.

Nous nous sommes donc attachés à étudier le premier stade de la synthèse du DNA, stade hypothétique envisagé par Bollum en 1963 [5], c'est-à-dire la transformation biologique du DNA natif en DNA « primer ».

Nous avons utilisé pour cela du DNA hautement polymérisé auquel nous avons fait subir divers traitements : préincubation en présence : 1° de DNAse I; 2° de sérum de rat hépatectomisé; 3° de surnageant d'homogénat de foie en hypertrophie compensatrice ou 4° de surnageant d'homogénat d'hépatomes.

Nous avons ensuite comparé l'activité de « primer » du DNA natif ainsi traité à celle du même DNA dénaturé par la chaleur. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° La DNAse I cristallisée, employée à faibles doses et pendant des temps très courts augmente considérablement la radioactivité incorporée dans du DNA natif. Mais dès qu'on prolonge le traitement on voit décroître les qualités de « primer » des produits formés (tableau I);

2° Une préincubation du DNA natif avec du sérum de rat hépatectomisé, dont nous avons constaté l'hyperactivité DNAsique I [15] et dans lequel de nombreux auteurs ont recherché un facteur stimulant les multiplications cellulaires, augmente légèrement les qualités de « primer » d'un DNA hautement polymérisé;

3° Une préincubation du DNA natif avec du surnageant de foie en hypertrophie compensatrice augmente avec le temps les qualités de « primer » du DNA, qui dans certains cas devient aussi actif ou plus actif que le DNA dénaturé par la chaleur (tableau I);

4° De même, une préincubation du DNA natif avec un surnageant d'hépatome nutritionnel (à croissance lente), n'ayant pas par lui-même une DNA-polymérase très active, augmente considérablement la radio-

TABLEAU I.

Influence de divers prétraitements sur les qualités de « primer » du DNA natif.
(Radioactivité incorporée dans 50 µg de DNA en d. p. mn par milligramme de protéines.)

Surnageant utilisé ([1]).	DNA natif.		DNA natif préincubé avec 0,15 ou 0,015 µg de DNAse I cristallisée — 2 mn.	5 mn.	10 mn.	20 mn.	30 mn.	45 mn.	DNA dénaturé thermiquement ([2]).
H 6...	310		2146	430	138	–	–	–	2 152
H 9...	–		2025	2440	1325	–	131	0	780
H 10...	213		5865	6785	–	–	–	–	3 125
H 11...	110		3630	–	–	–	–	–	1 509
H 17...	1 288		1698	–	–	–	–	–	1 110
			DNA natif préincubé avec le surnageant de foie en hypertrophie compensatrice dont on étudiera ensuite l'activité DNA-polymérasique.						
H 6...	215		228	251	440	–	–	–	2 070
H 8...	685		–	–	1 430	2090	2520	–	1 726
H 9...	–		230	445	635	–	1 030	1260	780
H 10...	213		–	–	–	–	845	1 360	3 125
H 11...	110		–	–	–	–	695	1 160	1 509
H 15...	555		–	–	–	–	–	1 285	1 470
H 16...	700		–	–	–	–	–	1675	1 525
H 17...	1 288		–	–	–	–	–	2675	1 110
H 18...	934		–	–	–	–	–	2523	1 176
			DNA natif préincubé avec 0,1 ml de surnageant d'hépatomes n'ayant pas par eux-mêmes une activité DNA-polymérasique supra-normale.						
H 10...	255	T 3		–	–	–	–	945	1 375
	255	T 4		–	–	–	–	547	1 375
	255	T 5		–	–	–	–	443	1 375
H 13...	105	T 3	590	445	–	–	–	–	1 960
	105	T 4	395	510	–	–	–	–	1 960
H 15...	555	T 6		–	–	–	–	790	1 470
	555	H_g 2		–	–	–	–	1790	1 470
H 16...	700	T 6		–	–	–	–	1 305	1 525
H 12...	963	T 3		–	–	–	–	1375	1 038
H 19...	415	T 5	1 328	–	–	–	–	2165	1 513
			DNA natif préincubé 45 mn avec 0,1 ml de surnageant de foie normal.						
H 10...	255		–	–	–	–	–	250	1 375

T, homogénats préparés à partir des zones encore différenciées d'hépatomes au DAB; H_g 2, homogénat préparé à partir d'un hépatome greffé.

([1]) Chaque homogénat correspond à un lot de six rats sacrifiés 36 h après hépatectomie partielle.

([2]) Le DNA natif, en solution dans du ClNa à 9 ‰ à la concentration de 0,5 mg/ml, a été chauffé 5 mn à 100°C et refroidi rapidement. Un tel traitement correspond pour le DNA utilisé à une semi-dénaturation thermique.

activité incorporée dans ce DNA, alors que la même quantité de surnageant de foie normal n'a aucun effet (tableau I).

CONCLUSION. — Comme la DNA-polymérase purifiée de thymus de veau, la DNA-polymérase du foie en hypertrophie compensatrice utilise préférentiellement comme « primer » le DNA dénaturé par la chaleur. Mais il existe dans les surnageants d'homogénat de foies en hypertrophie compensatrice et d'hépatomes des facteurs capables de transformer le DNA hautement polymérisé en DNA « primer ». Dans la suite de notre travail nous nous sommes efforcés de préciser quels étaient ces facteurs.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlles M. Hardy et O. Fichot.

(2) Dans ce texte, nous avons utilisé le terme de « primer » ainsi qu'il a été couramment employée jusqu'à présent, pour qualifier le DNA qui permet la réaction de polymérisation. Nous distinguerons dans un travail ultérieur, les deux rôles de ce DNA : rôle d'amorce et rôle de modèle.

(3) F. J. BOLLUM, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 2399.

(4) F. J. BOLLUM, *In The Cell Nucleus*, éd. J. J. Mitchell, Butterworths, London, 1960, p. 60.

(5) F. J. BOLLUM, *J. Cell. and Compar. Physiol.*, 62, 1963, p. 61.

(6) F. J. BOLLUM, *In Progress in Nucleic acid Research*, éd. J. N. Davidson et W. E. Cohn, Academic Press, New-York, 1963, vol. I, p. 1.

(7) R. MANTSAVINOS et E. S. CANELLAKIS, *J. Biol. Chem.*, 234, 1958, p. 628.

(8) R. GOUTIER et I. BOLOGNA, *Biochim. Biophys. Acta*, 72, 1963, p. 40.

(9) G. GIUDICE et G. D. NOVELLI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 12, 1963, p. 383.

(10) E. D. GRAY, S. M. WEISSMAN, J. RICHARDS, D. BELL, H. M. KEIR, R. M. S. SMELLIE et J. N. DAVIDSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 111.

(11) N. L. R. BUCHER, *J. Cell. and Compar. Physiol.*, 62, 1963, p. 69 (discussion de l'article de F. J. BOLLUM).

(12) R. M. BEHKI et W. C. SCHNEIDER, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 34.

(13) M. A. MUKUNDAN, A. DEVI et N. K. SARKAR, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 11, 1963, p. 353.

(14) F. J. BOLLUM et V. R. POTTER, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 478.

(15) A. M. DE RECONDO, CH. FRAYSSINET et P. MAY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2667.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse, C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Déclenchement de la gestation à la suite de la ponte provoquée chez la Ratte.* Note de M. **Claude Aron**, Mme **Jacqueline Roos** et M. **Gitta Asch**, transmise par M. Max Aron.

Chez des rattes mises précocement au mâle dans la nuit du 3e au 4e jour de cycles de 5 jours, le coït a été suivi de gestations selon une fréquence (14 cas sur 21) correspondant à celle des pontes provoquées (14 cas sur 20) observée, au cours d'expériences antérieures, chez des rattes ayant accepté le mâle dans les mêmes conditions chronologiques.

De récentes expériences nous ont révélé que des rattes offrant des cycles de 5 jours pouvaient se comporter comme des femelles, tantôt à « ponte spontanée », tantôt à « ponte provoquée », selon les conditions chronologiques dans lesquelles était effectuée leur mise au mâle [(1), (2)].

Au cours de tels cycles, en effet, et lorsque la femelle n'a pas été en contact avec le mâle avant l'après-midi du 4e jour, la ponte se produit spontanément dans la nuit du 4e jour (proœstrus) au 5e jour (œstrus) du cycle.

Or, nous avons constaté qu'à la suite d'une cohabitation avec le mâle dans la nuit du 3e au 4e jour de cycles de 5 jours, 20 femelles sur 41 avaient accepté le mâle et que le rapprochement sexuel avait déclenché prématurément la ponte ovulaire en 14 cas sur 20 (3).

La question se posait dès lors de savoir si les ovocytes ainsi pondus prématurément durant le cycle œstral étaient aptes à être fécondés et si, par conséquent, la ponte provoquée était à même de donner lieu à une gestation chez la Ratte (4).

Conduite des expériences. — 41 rattes Wistar de notre élevage, pesant de 180 à 200 g et présentant des cycles réguliers de 5 jours (7) ont été mises au mâle le 3e jour du cycle entre 18 et 19 h. Le lendemain matin à 9 h, un frottis vaginal a été pratiqué afin d'établir, par la présence de spermatozoïdes, si le rapprochement sexuel avait bien eu lieu; 15 parmi ces rattes ont accepté le mâle lors de ce premier essai; 22 rattes ayant refusé le mâle, lors de la première cohabitation, ont été remises au mâle au cours du cycle suivant et dans les mêmes conditions chronologiques que précédemment; six parmi ces 22 rattes ont accepté le mâle au cours de ce deuxième essai.

Toutes les rattes ayant copulé ainsi précocement dans la nuit du 3e au 4e jour de cycles de 5 jours ont été séparées du mâle à 9 h, le matin du 4e jour, et isolées pendant la durée d'une éventuelle gestation.

Résultats expérimentaux. — Chez 14, parmi les 21 rattes qui avaient accepté précocement le mâle dans la nuit du 3e au 4e jour de cycles de 5 jours, le rapprochement sexuel a été suivi d'une gestation, d'une

durée de 22 à 23 jours, le nombre de petits par portée s'élevant à $9 \pm 0{,}8$ [8] animaux.

Discussion des résultats. — Les résultats exposés ci-dessus confirment ceux de nos expériences antérieures qui ont révélé l'aptitude de la ratte à accepter précocement le mâle au cours de cycles de 5 jours.

Ils montrent également que des gestations se sont produites, dans les 2/3 des cas (14 cas sur 21), chez les rattes ayant accepté ainsi précocement le mâle dans la nuit du 3e au 4e jour de cycles de 5 jours.

Or, cette fréquence concorde statistiquement avec celle des pontes provoquées que nous avons observées, au cours des expériences ci-dessus citées, dans des conditions identiques d'acceptation prématurée du mâle par la femelle (14 cas sur 20).

Il est donc légitime de penser que ces gestations résultent de la fécondation d'ovocytes prématurément pondus sous l'effet du rapprochement sexuel et, par conséquent, déjà fécondables à ce stade du cycle œstral [9].

Ces faits consacrent les conclusions qui se dégageaient déjà d'expériences antérieures et qui tendent à montrer qu'il n'existe pas d'opposition absolue entre les espèces considérées comme « à ponte spontanée » et celles dites « à ponte provoquée ».

(1) Cl. Aron et G. Asch, *J. Physiol.* (sous presse, 1964).

(2) G. Asch, J. Roos et Cl. Aron, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 838.

(3) Des corps jaunes frais ont été mis en évidence dans les ovaires et des ovocytes repérés dans les trompes de ces 14 animaux, entre 17 et 18 h, l'après-midi du proœstrus, à un stade du cycle, donc, où l'on n'observe jamais encore de phénomènes ovulatoires dans les conditions de la ponte spontanée.

(4) Everett [(5), (6)] a observé un certain nombre de gestations chez des rattes préalablement traitées par le phénobarbital et ayant accepté le mâle dans la nuit du proœstrus à l'œstrus. Mais ces gestations ont abouti, en plusieurs cas, à des mises-bas « longues et difficiles » et à la naissance de morts-nés.

(5) J. W. Everett, *Anat. Rec.*, 112, 1952, p. 327.

(6) J. W. Everett, Communication personnelle, 1962.

(7) Ces cycles comportaient, comme dans nos expériences précédentes (*loc. cit.*), 3 jours de postœstrus ou diœstrus (postœstrus I, II, III), 1 jour de proœstrus et 1 jour d'œstrus.

(8) Déviation standard de la moyenne.

(9) Ces gestations ont abouti, contrairement à celles observées par Everett (*loc. cit.*), à la mise-bas de petits absolument normaux.

(Institut d'Histologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

TOXICOLOGIE. — *Toxicité du polythioformol.* Note (*) de MM. **René Fabre**, Membre de l'Académie, **Jean Verne**, **Marcel Chaigneau** et **Georges Le Moan**.

Le polythioformol de formule générale HS $(CH_2S)_nH$ possède une action toxique sur la peau et les muqueuses. Sa faible volatilité limite les risques d'intoxication par inhalation.

Le polythioformol est obtenu par condensation directe de l'hydrogène sulfuré sur la solution commerciale de formol à une température voisine de 80°. Il répond à la formule générale $HS-(CH_2S)_n-H$. C'est un mélange d'oligomères avec des *n* très différents. Le nombre (*n*) de la formule précédente représente un *n* moyen compris entre 3 et 4.

Liquide à aspect huileux, blanchâtre, d'odeur nauséabonde, caractérisé chimiquement par la forte réactivité de ses groupements mercaptaniques, sa manipulation a occasionné des accidents cutanés chez les chercheurs chargés de sa mise au point.

Nous exposons dans cette Note les expériences que nous avons effectuées avec ce produit et se rapportant :

1° à sa toxicité aiguë *per os* et par la voie cutanée;

2° à sa toxicité à long terme par la voie pulmonaire.

1. Toxicité aiguë. — *a. Toxicité* per os. *Détermination de la* DL_{50}. — Les expériences ont été réalisées sur des rats mâles. Le produit était introduit par tubage gastrique sous forme d'émulsions dans l'huile d'arachide. La DL_{50} évaluée par la méthode de Miller et Tainter est de 365 mg ± 11 mg/kg.

Symptômes observés : Aux fortes doses (450 à 1000 mg/kg), les rats bondissent dans leur cage en criant, sont agités de tremblements, puis se raidissent, pattes antérieures repliées, pattes postérieures tendues. Aux doses plus faibles, ils se blotissent les uns contre les autres, le poil est « piqué ». Des tremblements surviennent 1 h après l'administration du produit.

A l'autopsie, on note, au niveau de l'estomac, une muqueuse hémorragique, des ulcérations, au niveau de l'intestin une muqueuse irritée, parfois des hémorragies et des ulcérations.

Les animaux survivants gardent pendant plusieurs jours une odeur très forte de polythioformol.

b. Toxicité aiguë par la voie cutanée. — Le polythioformol entraîne des érythrodermies avec parfois des vésicules chez ses utilisateurs. La sensibilité individuelle est très variable.

L'application du produit sur le bord interne de l'oreille ou sur la peau préalablement épilée du dos de lapins occasionne des troubles analogues. Les poils repoussent alors souvent difficilement. L'étude histologique

de la peau après quatre applications, à la raison d'une par jour, a montré que l'épiderme est atteint sur une plus ou moins grande épaisseur. La couche cornée et les éléments épithéliaux sous-jacents ne sont plus reconnaissables. On observe à leur place un magma granuleux réfringent, non colorable par les réactifs histologiques. Dans les régions les moins atteintes, on observe encore dans la profondeur quelques cellules épidermiques banales intactes. Par contre, dans les régions plus atteintes, l'épiderme est modifié sur toute son épaisseur. Les zones superficielles du derme (zone papillaire) sont alors également lésées. Le tissu conjonctif est homogénéisé. Les fibres collagènes ne sont plus reconnaissables, non plus que les éléments cellulaires. Il se constitue une masse présentant uniformément les réactions des mucopolysaccharides. Dans cette masse, on observe de petits amas de désintégration, grenus, réfringents, dont les dimensions varient de 10 à 50 μ et qui ne sont colorables par aucun réactif histologique. Ces amas n'existent que dans la zone atteinte. Leur présence permet d'apprécier la profondeur de la lésion. Ils paraissent correspondre à des cellules ou à des groupes de cellules atteintes, prenant l'aspect observé dans l'épiderme. Les gaines épithéliales des poils et les glandes sébacées sont également atteintes.

L'application de fortes doses sur la peau du dos de lapins (jusqu'à 7 g) ou de cobayes, détermine, en dehors des troubles locaux précités, des troubles généraux : les animaux se « pelotonnent », ne mangent pas ou très peu pendant plusieurs jours. On ne constate pas chez le Lapin de modifications hématologiques significatives par rapport aux témoins. Après sacrifice des animaux, le 4e jour, les reins apparaissent œdématiés, les intestins, surtout le grêle, sont enflammés.

2. Toxicité chronique par inhalation. — Le produit s'est révélé fort peu volatil, ce qui limite sérieusement les possibilités d'intoxication par inhalation.

Des animaux (lapins, rats, cobayes) soumis à des quantités très faibles de produit dans des cages à intoxications (1,50 g par mois) pendant trente quatre semaines, ne présentèrent pas de modifications significatives par rapport aux animaux témoins, de leur comportement et de leur formule sanguine.

L'examen histologique des principaux organes des cobayes expérimentés permit tout au plus de noter un très léger état congestif du foie, du parenchyme pulmonaire, des reins, principalement au niveau des glomérules de Malpighi. Les surrénales apparurent avoir subit une agression.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Paris et Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.)

BIOCHIMIE. — *Effets d'injections de fortes doses de pyridoxine sur l'activité de certaines enzymes à phosphate de pyridoxal du foie du Rat.* Note de Mme **Odile Durieu-Trautmann**, Mlles **Marie-Christine Rain** et **Fernande Chatagner**, présentée par M. Jean Roche.

Des injections de fortes doses de pyridoxine provoquent, en quelques heures, dans le foie du Rat, une augmentation significative de l'activité endogène de la cystathionase, mais ne modifient ni l'activité totale de cette enzyme ni l'activité de la décarboxylase de l'acide L-cystéine sulfinique. Le comportement de ces enzymes, sous l'influence de ces traitements, est donc, en partie au moins, différent de celui de la transaminase tyrosine-acide α-cétoglutarique.

Des injections de fortes doses de pyridoxine augmentent, dans le foie du Rat, en quelques heures, la saturation en phosphate de pyridoxal (PLP) de l'apotransaminase tyrosine-acide α-cétoglutarique et accroissent la quantité de cette enzyme ([1]). Des constatations analogues ([2]) avaient été faites sur d'autres enzymes à PLP dans des conditions expérimentales différentes (doses beaucoup plus faibles de pyridoxine injectées pendant 8 jours). Cependant, dans ce dernier cas, les augmentations observées avaient beaucoup moins d'ampleur que celles rapportées pour la transaminase. Nous avons recherché l'effet provoqué en quelques heures sur certaines des enzymes antérieurement étudiées par des injections massives de pyridoxine. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Les rats utilisés (rats mâles Wistar WAG) reçoivent comme alimentation soit une préparation commerciale (galettes U. A. R. Élevage), soit soit un régime synthétique complet déjà décrit ([3]) et contenant comme seule source de protéine 18 % de caséine. La pyridoxine employée est une préparation pharmaceutique injectable (Bécilan, don des Établissements Specia). Les enzymes étudiées sont la décarboxylase de ACS, enzyme présente dans la fraction soluble du foie et la cystathionase ou cystéine désulfurase « soluble », également présente dans cette fraction. Les conditions de préparation de ces enzymes et de mesure de leurs activités ont déjà été décrites [([2]), ([4]), ([5])]. Le dosage des protéines est effectué selon la méthode de Lowry et coll. ([6]). Les activités enzymatiques sont exprimées, pour la décarboxylase de ACS, soit en Q'_{CO_2} (μl CO_2 dégagé par milligramme de protéine par heure) soit en μl CO_2 dégagé par gramme de foie frais par heure et pour la cystathionase soit en μmole H_2S formé par gramme de protéine par heure, soit en μmole H_2S formé par gramme de foie frais par heure.

Dans une première série d'expériences, des rats d'environ 100 g, qui sont nourris avec le régime synthétique, reçoivent en 5 h trois injections de 50 mg de vitamine B_6 pour 100 g de poids et sont sacrifiés 1 h après la dernière injection. Les activités enzymatiques sont mesurées en présence de PLP ajouté *in vitro*, ce qui permet de déterminer, dans le cas de la cysta-

thionase, l'activité enzymatique totale (correspondant à la somme activité endogène + activité stimulée par le PLP). Le tableau I indique les résultats obtenus.

TABLEAU I.

	Rats témoins (4).	Rats traités (4).	P.
Décarboxylase de ACS (Q'_{CO_2})	41,3 ± 2,7	45,5 ± 4,6	> 0,05
Cystathionase (μ mole H_2S/g protéine/h)	459 ± 45	412 ± 30	> 0,05

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'animaux. P, facteur de probabilité.

D'après les nombres de ce tableau, il est clair que ce traitement ne modifie pas les activités de ces deux enzymes.

Dans une autre série de déterminations, des rats d'environ 120 g qui sont nourris avec le régime commercial reçoivent en 4 h deux injections de 100 mg de pyridoxine pour 100 g de poids et sont sacrifiés 1 h après la dernière injection. Les mesures d'activité de la cystathionase ont été faites avec (+ PLP) et sans (— PLP) addition de PLP *in vitro*. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.

TABLEAU II.

		Cystathionase (μ mole H_2S/g foie/h).	Décarboxylase (μl CO_2/g foie/h).
Rats témoins (4)	—PLP	8,38 ± 0,6	–
	+PLP	23,55 ± 1,4	2673 ± 94
Rats traités (4)	—PLP	10,85 ± 0,7	–
	+PLP	24,95 ± 1,7	2236 ± 253
P.	—PLP	0,02 < P < 0,05	–
	+PLP	P > 0,05	P > 0,05

D'après ces résultats, la décarboxylase de ACS et la cystathionase mesurée en présence de PLP ne sont pas augmentées par ce traitement; par contre, l'activité endogène de la cystathionase est significativement augmentée. Ceci indique que ces injections massives ont accru la quantité de PLP du foie.

Dans une autre expérience, des rats pesant environ 160 g et nourris avec le régime commercial, reçoivent, en 24 h, trois injections de 50 mg de pyridoxine par 100 g de poids et sont tués 4 h après la dernière injection. Les mesures ont été faites dans ce cas uniquement sur la cystathionase et les résultats obtenus sont groupés dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Rats témoins (6).		Rats traités (5).		P.	
	— PLP.	+ PLP.	— PLP.	+ PLP.	— PLP.	+ PLP.
Cystathionase (μ mole H_2S/g protéine/h)	392 ± 8	846 ± 47	440 ± 15	880 ± 22	0,02 < P < 0,05	P > 0,05

De l'examen des nombres de ce tableau, il ressort que, dans ces conditions de traitement, on observe également une augmentation significative de l'activité endogène de la cystathionase, mais elle n'est accompagnée d'aucune modification de l'activité totale de l'enzyme.

D'après cet ensemble de résultats, il apparaît que le comportement de la cystathionase et de la décarboxylase de ACS, sous l'influence d'injections de fortes doses de pyridoxine est, en partie au moins, différent de celui de la transaminase tyrosine acide- α-cétoglutarique. En effet, si ces traitements provoquent, en quelques heures, aussi bien une augmentation de l'activité endogène de la cystathionase que de l'activité endogène de la transaminase, ils augmentent de manière très importante l'activité totale de la transaminase alors qu'ils ne conduisent ni à une augmentation de l'activité totale de la cystathionase, ni à une augmentation de l'activité de la décarboxylase de ACS.

Or, nous avions constaté [7] que, chez des rats carencés en vitamine B_6, l'activité de cette décarboxylase diminue très rapidement et n'est pas restaurée par addition *in vitro* de PLP. La pyridoxine, soit elle-même, soit sous forme de phosphate de pyridoxal, a donc un rôle certain dans la synthèse ou dans la stabilité de cette enzyme. On pouvait alors se demander si des injections de fortes doses de pyridoxine à des rats carencés sont susceptibles de faire augmenter rapidement l'activité de l'enzyme. Nous avons contrôlé cette hypothèse en mesurant l'activité de la décarboxylase de ACS chez des rats nourris depuis 10 jours avec un régime analogue au régime synthétique mais dépourvu de pyridoxine, puis soumis, en 4 h, à deux injections de 100 mg de pyridoxine par 100 g de poids et sacrifiés 1 h après la dernière injection. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

	Rats témoins (4).	Rats carencés (5).	Rats carencés traités (5).
Décarboxylase (Q'_{CO_2})	41,3 ± 2,7	26,3 ± 1,8	22,4 ± 2,0
		P (groupes 2 et 3) > 0,05	

On constate que la carence en pyridoxine fait diminuer de 40 % l'activité de la décarboxylase, mais que l'augmentation du taux de PLP ne fait pas varier, en quelques heures, le niveau de cette enzyme, même chez le Rat carencé.

Il existe donc une différence essentielle entre les répercussions, sur les activités de la décarboxylase de ACS et de la cystathionase, provoquées par des traitements courts avec des doses massives de pyridoxine et celles entraînées par des traitements plus longs avec des doses plus faibles [2]. Dans le second cas, les niveaux des deux enzymes augmentent, alors que dans le premier, seule l'activité endogène de la cystathionase est accrue.

Il est peut-être possible d'envisager que l'influence indiscutable du taux de PLP du foie sur les niveaux des activités de diverses enzymes à PLP se manifeste de manière plus ou moins rapide selon la vitesse de renouvellement propre à chacune de ces apoenzymes. Signalons, à l'appui de cette manière de voir, que la vitesse de renouvellement [(8), (9)] de la transaminase tyrosine-acide α-cétoglutarique est particulièrement élevée.

(1) O. GREENGARD et M. GORDON, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 3708.
(2) B. JOLLÈS-BERGERET, J. LABOUESSE et F. CHATAGNER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 51.
(3) O. TRAUTMANN et F. CHATAGNER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 46, 1964, p. 129.
(4) F. CHATAGNER, J. LABOUESSE, O. TRAUTMANN et B. JOLLÈS-BERGERET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 742.
(5) B. BERGERET, F. CHATAGNER et CL. FROMAGEOT, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 128.
(6) O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR et R. J. RANDALL, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 255.
(7) F. CHATAGNER, H. TABÉCHIAN et B. BERGERET, *Biochim. Biophys. Acta*, 13, 1954, p. 313.
(8) E. C. C. LIN et W. E. KNOX, *J. Biol. Chem.* 233, 1958, p. 1186.
(9) F. KENNEY, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1610.

(*Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Inhibition de la désoxyribonucléase acide de rate (DNase II) par les acides ribonucléiques (RNA)*. Note (*) de MM. **Alain Jacquemin-Sablon, Jacques Laval, Jean-Yves Le Talaer, Jean-Bernard Le Pecq** et **Claude Paoletti**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La DNase acide a été extraite de rate de bœuf et purifiée. L'étude cinétique de la dégradation du DNA par cette enzyme a montré que l'affinité pour le substrat était extrêmement élevée à 37°C. Cette préparation enzymatique est inhibée de façon compétitive par chacune des fractions séparées en gradient de saccharose du RNA total extrait du foie de rat et du foie de veau.

Le RNA est capable, dans certains cas, d'inhiber compétitivement les DNases bactériennes [(1), (2), (3)] et une spécificité d'espèce a été démontrée dans le cas de *E. coli* et de certaines souches de streptocoques. Chez les Mammifères supérieurs, le RNA semble ne pas avoir d'effet sur l'activité de la DNase neutre (4). Le présent travail démontre que le RNA est un inhibiteur compétitif de la DNase acide qui fut d'abord décrite et purifiée par Maver et Greco (5).

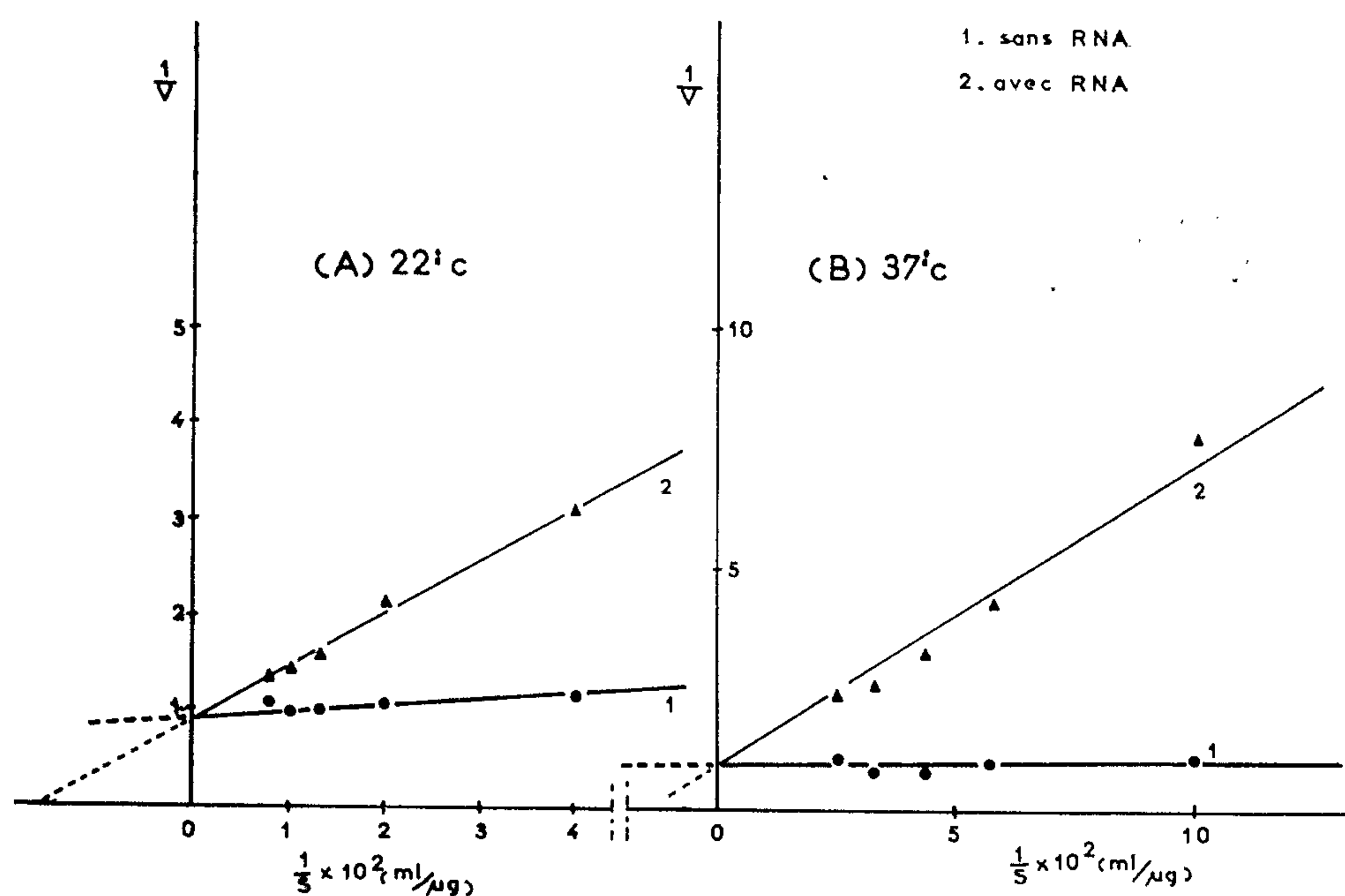
Le DNA est préparé à partir de thymus de veau par la méthode de Signer et Schwander (6). Il contient moins de 0,3 % de protéines et de 0,6 % de RNA et ne présente aucune activité RNasique. Son poids moléculaire, déterminé par diffusion de la lumière, est de 6.10^6, sa constante de sédimentation 19 S, E_P 6 600.

Le RNA est préparé selon la méthode de Hiatt (7) à partir de foie de rat ou de veau, et conservé en solution à 2 mg/ml environ, congelée à — 20°C. Il ne contient que des traces de protéines. L'ultracentrifugation analytique met en évidence trois fractions correspondant aux deux RNA ribosomaux (27 S et 16 S) et au RNA soluble (4 S), représentant respectivement 50, 28 et 22 % du RNA total. Ces fractions sont séparées par centrifugation en gradient de saccharose.

La DNase acide est extraite de la rate de bœuf selon la méthode d'Hilmoe (8) modifiée (9). L'élimination du sulfate d'ammonium est effectuée par gel filtration sur Sephadex, les protéines non basiques sont éliminées par passage sur sulfo-éthyl-Sephadex et la RNase par passage sur DEAE Sephadex. La pureté de cette préparation a été vérifiée; elle ne révèle aucune activité DNasique neutre mesurée à pH 7,35 en présence de 25 mM de $MgCl_2$, ni activité RNasique décelable par la méthode de Schneider et Hogeboom (10).

La vitesse de la réaction enzymatique est déterminée en suivant, soit la diminution de la fluorescence du complexe DNA-bromhydrate d'éthidium (11), soit l'augmentation de la densité optique à 260 mμ (12) de la solution de DNA, en milieu tampon acétate 0,08 M pH 4,85.

Pour mesurer la vitesse de la réaction en spectrofluorométrie, la diminution de fluorescence est traduite en diminution de concentration de DNA et exprimée en microgrammes par millilitre et par minute. Une unité d'activité enzymatique est la quantité d'enzyme qui provoque, dans les conditions précisées, une diminution d'intensité de fluorescence de la solution égale à celle qui serait observée si la concentration en DNA diminuait de 1 μg/ml/mn; une unité de vitesse par la méthode spectrophotométrique est égale à une augmentation de densité optique de 0,001 par seconde. Le pH optimal d'action de cette enzyme est trouvé voisin de 4,7,



Inhibition de la DNase II par le RNA total.

Représentation selon Lineweaver et Burk : A, mesure par spectrophotométrie, méthode de Kunitz à 22°C; B, mesure par spectrofluorimétrie à 37°C.

les ions Mg^{++} provoquent une légère activation jusqu'à 10 μM/ml, puis inhibent l'enzyme (50 % d'inhibition par 40 μM $MgCl_2$ par millilitre). L'énergie d'activation est voisine de 20 000 cal, les variations de force ionique ne modifient pas l'activité enzymatique entre 0,01 et 0,2 M, mais à 0,5 M cette activité est réduite de 60 % et devient nulle à 1 M.

La moitié de la vitesse maximale est obtenue pour des concentrations en DNA de l'ordre de 10 μg/ml à 22°C ce qui correspond à un Km extrêmement faible, environ 10^3 fois plus faible que celui de la DNase I pancréatique, il est comparable à celui des endonucléases bactériennes [3]. A 37°C la variation de la vitesse avec la concentration en substrat est très faible; l'affinité est si élevée qu'elle est difficilement mesurable expérimentalement (*fig.* 1).

L'enzyme est inhibée par le RNA de foie de rat et de foie de veau; l'inhibition dépend du poids moléculaire du RNA, sans qu'on puisse noter de spécificité d'espèce. Le tableau I résume l'ensemble des résultats expérimentaux. D'autre part, l'inhibition augmente lorsque la force ionique diminue. La figure 1, où les résultats sont exprimés selon la représentation de Lineweaver et Burk ([13]) montre que cette inhibition est de type compétitif.

TABLEAU I.

Inhibition de la DNase II par le RNA.

La concentration en DNA est de 40 μg/ml, la DNase 0,03 Unité, la concentration en RNA ou en polymère est de 2,2 μg/ml.

Effecteur.	Inibition (%).
DNA-DNase II (témoin)	0
RNA total	75
RNA hydrolysé	0
RNA 27 S	> 99
RNA 16 S	93
RNA 4 S	60
Acide hyaluronique	0
Acide poly-L-glutamique	0

Il a été démontré que la cinétique de la DNase II était une cinétique à un coup ([14]) c'est-à-dire que deux coupures apparaissent sur les deux chaînes du DNA l'une en face de l'autre simultanément ou d'une manière consécutive. La très grande affinité de la DNase II pour le DNA qui a été observée suggère que l'enzyme serait capable, dans ces conditions, d'effectuer deux coupures de façon consécutive. Le Km étant très petit, la vitesse maximale est atteinte pour de très faibles concentrations en substrat, lors de l'attaque du DNA par la DNase II. Le nombre de coupures qui apparaissent dans une molécule diminue donc lorsque la concentration en DNA augmente. La diminution de l'activité biologique d'une molécule de DNA étant liée au nombre de coupures apparues dans la molécule, il en résulte que sous l'action de la DNase II une préparation de DNA perd d'autant plus vite son activité biologique qu'elle sera à concentration plus faible contrairement à ce qui est observé dans le cas de la DNase I ([15]).

L'inhibition de la DNase II pourrait s'expliquer par la formation de complexes dus à des interactions électrostatiques entre cette enzyme dont le point isoélectrique est très élevé et le RNA qui se complexe facilement à de nombreuses protéines basiques. La diminution de l'inhibition avec la force ionique est en faveur de cette hypothèse. Toutefois une interaction plus spécifique ne doit pas être rejetée puisque cette inhibition varie avec la taille du RNA.

Les propriétés physiologiques de la DNase II n'étant pas connues, le rôle éventuel *in vivo* d'une telle inhibition ne peut être précisée maintenant. Toutefois, la fixation de la DNase sous forme latente par les ribosomes, mise en évidence chez *E. Coli* [16] suggère que le RNA pourrait, *in vivo*, exprimer, dans certaines conditions, un tel pouvoir inhibiteur.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) L. L. Kozloff, *Cold Spring Harbour Symposia on Quantitative Biologie*, New York, 18, 1953, p. 209.
(2) A. W. Bernheimer, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 53.
(3) I. R. Lehman, G. G. Roussos et E. A. Pratt, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 829.
(4) J. Y. Le Talaer, B. Festy, J. B. Le Pecq et C. Paoletti, *Nature*, 194, 1962, p. 1176.
(5) M. E. Maver et A. E. Greco, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 861.
(6) R. Signer et H. Shwander, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 853.
(7) H. H. Hiatt, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 217.
(8) R. J. Hilmoe, *J. Biol. Chem.*, 253, 1960, p. 2117.
(9) J. Laval (sous presse).
(10) N. C. Schneider et G. Hogeboom, *J. Biol. Chem.*, 198, 1952, p. 155.
(11) J. B. Le Pecq, P. Yot et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1786.
(12) M. Kunitz, *J. Gen. Physiol.*, 33, 1950, p. 349.
(13) H. Lineweaver et D. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.
(14) G. Bernardi et C. Sadron, *Nature*, 191, 1961, p. 809.
(15) Ch. Gosse, J. B. Le Pecq, P. Defrance et C. Paoletti, *Cancer Research* (sous presse).
(16) D. Elson, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 372.

(*Unité de Biochimie et Enzymologie,*
Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle d'une protéase exocellulaire de* Bacillus megaterium. Note (*) de Mlle **Jacqueline Millet** et M. **Jean-Paul Aubert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Cette protéase, répressible par des aminoacides, est synthétisée aussi bien pendant qu'après la croissance, lorsque les conditions de dérépression sont réalisées. Elle n'a aucun rapport avec la dégradation de la β-galactosidase intracellulaire après la croissance ni avec la sporulation. Son seul rôle semble être de fournir aux cellules des aminoacides pendant la croissance.

Les protéases bactériennes peuvent avoir des rôles multiples. Pendant la croissance, l'hydrolyse de protéines exogènes fournit aux cellules des aminoacides nécessaires à leur synthèse protéique. Après la croissance, l'hydrolyse de protéines endogènes fournirait des aminoacides nécessaires soit au renouvellement de protéines préexistantes ([1]) soit à la synthèse de protéines nouvelles comme c'est le cas lors de la phase stationnaire d'une croissance diauxique ([1]) ou de la phase de sporulation des bactéries sporogènes. Chez les Bacillacées, différentes protéases exocellulaires ont été décrites. Ainsi, dans la souche KM de *B. megaterium* on a rapporté l'existence d'une protéase répressible par des aminoacides [([2]), ([3])], dont un rôle important serait de dégrader les protéines intracellulaires après la croissance ([4]). D'autre part, chez *B. licheniformis*, une protéase a été étudiée, qui jouerait un rôle essentiel lors de la sporulation ([5]). Enfin, chez *B. subtilis*, des études génétiques suggèrent une forte association entre une protéase formée après la croissance et le processus de sporulation ([6]).

La présente Note a pour but de préciser le rôle d'une protéase exocellulaire de *B. megaterium*, les conditions de sa synthèse pendant et après la croissance, enfin les relations existant entre cette enzyme et, d'une part la dégradation d'une enzyme endocellulaire, la β-galactosidase, d'autre part la sporulation.

Partie expérimentale. — Les conditions de culture ainsi que les milieux (minimal ou complexe) ont été décrits ailleurs ([7]). En milieu minimal, la thermorésistance des spores encore incluses apparaît entre t_7 et t_9 (temps en heures après le début de la sporulation t_0), en milieu complexe elle apparaît à t_5. Les souches utilisées ont été choisies en fonction de caractères relatifs à la sporulation (sporogène Sp^+, asporogène Sp^-) et à la production de protéase (synthèse d'une protéase active Pr^+, synthèse d'une protéase inactive ou pas de synthèse Pr^-). Nous rapporterons ici des résultats concernant la souche sauvage MA(Sp^+, Pr^+), un mutant de sporulation MA 17 (Sp^-) qui s'est révélé être Pr^+ et un mutant relatif à la protéase MA 31 (Pr^-) qui s'est révélé être Sp^+. Les clones provenant des souches MA et MA 17 forment des halos sur le milieu minimal gélosé

contenant de la caséine. Cette propriété a été utilisée pour la sélection du mutant MA 31, obtenu par irradiation aux rayons ultraviolets de spores du mutant exigeant en adénine MA 19 (Sp^+, $Adé^-$, Pr^+).

L'activité de la protéase est déterminée en dosant les groupes phénoliques libres solubles dans l'acide trichloracétique à 5 % après action de l'enzyme sur de la caséine dénaturée. La vitesse de biosynthèse de cette enzyme est mesurée de la manière suivante. Soit ν la quantité d'enzyme synthétisée par un nombre unitaire de bactéries n pendant l'unité de temps, Q la quantité d'enzyme présente dans le milieu et N le nombre de bactéries au temps t : si ν est constant pendant le temps de l'expérience, on aura les relations $n\mathrm{Q} = \nu \mathrm{N} t$ dans des conditions de non-croissance et $n\mathrm{Q} = \nu \mathrm{N} (\mu \operatorname{Log} 2)^{-1} (1 - 2^{-\mu t})$, dans des conditions de croissance (μ, étant le nombre de divisions par unité de temps). Pratiquement, on trouve que ces formules sont utilisables si l'expérience ne dure pas plus de 6 h, elles permettent de calculer la vitesse de synthèse ν dans les deux cas.

L'activité de la β-galactosidase est déterminée après broyage des cellules selon ([10]), elle diminue exponentiellement après l'arrêt de la croissance ([8]). Même si, comme le suggère Mandelstam ([9]), le comportement d'une enzyme particulière n'est pas nécessairement le reflet de celui de toutes les autres, il est raisonnable de penser que la diminution d'activité de la β-galactosidase est liée au phénomène de renouvellement des protéines. L'ensemble des résultats est rapporté sur le tableau.

Comparaison des souches MA (Sp^+, Pr^+), MA 17 (Sp^-, Pr^+) *et* MA 31 (Sp^+, Pr^-).

	Protéase (*).					
	Milieu complexe.		Milieu minimal.			
	Croissance.	Après croissance.	Croissance.	Après croissance.	β-galactosidase (**).	Sporulation (***).
MA (Sp^+, Pr^+).....	5	45	150	25	28	95
MA 17 (Sp^-, Pr^+)...	5	45	150	4	12	1.10^{-5}
MA 31 (Sp^+, Pr^-)...	<0.5	<1	<2	<1	28	95

(*) Unités de ν (défini dans le texte) : millimicromoles d'équivalents tyrosine libérées par minute à 37° par la quantité d'enzyme synthétisée en 1 h par 1.10^8 bactéries.

(**) Diminution de l'activité exprimée en pour-cent par heure entre t_0 et t_6 en milieu minimal.

(***) Taux de sporulation en pour-cent, les numérations sont faites à t_{24}.

Discussion. — Il ressort du tableau :

a. la protéase est répressible par des aminoacides ($\nu = 5$ pendant la croissance en milieu complexe, $\nu = 150$ en milieu minimal); parmi les aminoacides étudiées isolément l'histidine et l'isoleucine sont particulièrement efficaces. Cette enzyme est donc certainement identique à celle décrite dans la souche KM de *B. megaterium* [([3]), ([4])];

b. pendant la croissance en milieu minimal, la souche MA 17 (Sp^-) synthétise la protéase à la même vitesse que la souche sauvage MA (Sp^+);

c. après la croissance en milieu complexe, la vitesse de synthèse de la protéase est plus élevée que pendant la croissance et les souches MA 17 (Sp^-) et MA (Sp^+) se comportent d'une manière identique. En revanche, en milieu minimal, cette vitesse diminue de 6 fois dans la souche MA (Sp^+) et près de 40 fois dans MA 17 (Sp^-);

d. la souche MA 31, qui a été sélectionnée par son caractère défectif relatif à la protéase dans des conditions de croissance sur milieu minimal, ne synthétise aucune activité protéolytique dans aucune condition. Du point de vue de la sporulation elle se comporte d'une manière identique à la souche sauvage;

e. l'activité de la β-galactosidase diminue deux fois et demie plus lentement dans la souche MA 17 (Sp^-) que dans la souche MA (Sp^+). La souche MA 31 (Sp^+) se comporte comme la souche sauvage. Dans aucun cas, même celui de la souche MA 31 qui est Pr^-, on ne retrouve d'activité β-galactosidasique dans le milieu, ce qui laisse penser que le phénomène observé résulte bien de modifications intracellulaires.

La protéase de *B. megaterium* étudiée ici n'a donc aucun rapport avec la vitesse de dégradation d'une enzyme définie et probablement celle des protéines en général, ni avec la sporulation. Son rôle est certainement un rôle nutritionnel pendant la croissance.

Les résultats relatifs à la biosynthèse de cette enzyme répressible n'est qu'un exemple supplémentaire de ce qui a déjà été observé avec la β-galactosidase inductible ([11]) et la phosphatase alcaline constitutive ([12]) de *B. megaterium.* Dans les bactéries sporogènes, les systèmes de biosynthèse d'enzymes non liés à la formation des spores conservent, jusqu'à un stade avancé de la phase de sporulation, les propriétés de contrôle et de fonctionnement qui les caractérisent pendant la croissance.

Enfin, nos résultats ne s'opposent pas à l'existence d'une relation, supposée par plusieurs auteurs, entre la dégradation des protéines et la sporulation. Tout ce qu'on peut dire c'est que cette relation, si elle existe, est indépendante de la protéase étudiée ici. Nous avons recherché dans la souche MA 31 (Sp^+, Pr^-), par la méthode décrite ci-dessus, une activité protéolytique endocellulaire pendant la phase de sporulation et les résultats pour l'instant ont été négatifs. Chez *B. megaterium,* la question de la dégradation des protéines en rapport avec la sporulation reste donc entière.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) J. Mandelstam, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 102, 1963, p. 621.

(2) J. Chaloupka et P. Kreckova, *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, 8, 1962, p. 120.

(3) J. Chaloupka, P. Kreckova et L. Ribova, *Bioch. Biophys. Res. Comm.*, 12, 1963, p. 380.

(4) J. Chaloupka, *Fol. Microbiol.*, 6, 1961, p. 231.

(5) R. W. Bernlohr, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 538.

(6) J. Spizizen, B. Reilly et B. Dahl, in *Genetics Today*, S. J. Geerts ed., Pergamon Press, vol. 1, 1963, p. 31.

([7]) J.-P. AUBERT, J. MILLET, E. PINEAU et G. MILHAUD, *Bioch. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 529.

([8]) J.-P. AUBERT et J. MILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5442.

([9]) J. MANDELSTAM, *Bact. Rev.*, 24, 1960, p. 289.

([10]) O. E. LANDMAN, *Bioch. Biophys. Acta*, 23, 1957, p. 558.

([11]) J.-P. AUBERT et J. MILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1866.

([12]) J. MILLET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 784.

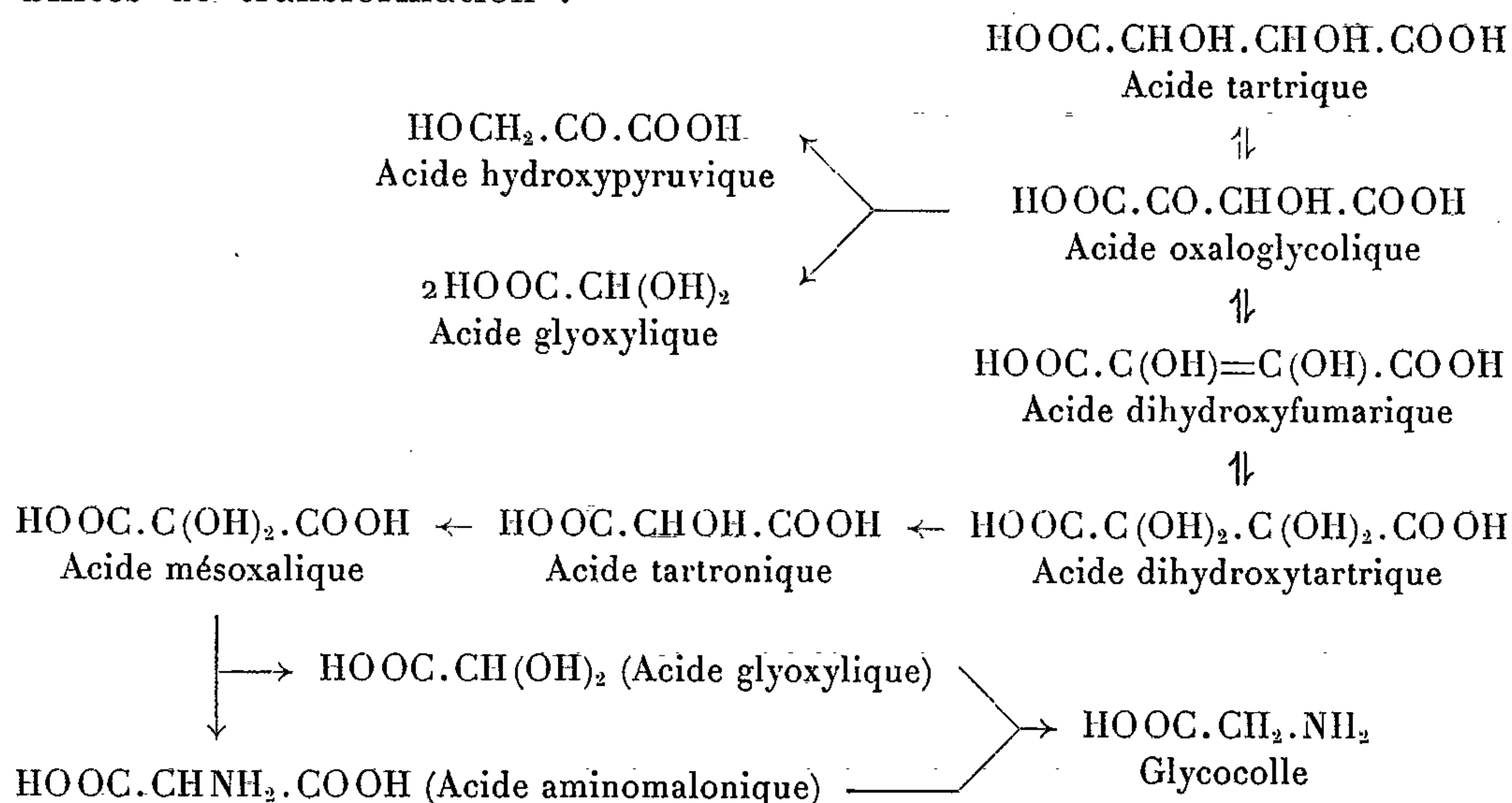
([13]) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de M[mes] M. Poulin et N. Jeanson.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches préliminaires sur l'acide dihydroxytartrique; action des composés thiols.* Note (*) de Mme **Geneviève Brunel-Capelle** [1], transmise par M. Roger Gautheret.

Les composés thiols sont des activateurs de la décarboxylation de l'acide dihydroxytartrique. A des concentrations élevées, ils conduisent à la libération d'une quantité d'anhydride carbonique supérieure à celle qui correspond à la formation attendue de l'acide tartronique.

Au cours de la dernière décade de nombreux expérimentateurs se sont intéressés au lien existant entre les acides hydroxylés et carbonylés en C_4 et C_2 et à leurs intermédiaires possibles en C_3. Les résultats apportés principalement par Stafford, Kun, Vennesland et coll. [(2) à (7)] permettent de concevoir l'existence de relations étroites entre les acides tartrique, oxaloglycolique (dihydroxyfumarique) et dihydroxytartrique, d'une part, tartronique et mésoxalique, d'autre part (8). L'acide mésoxalique conduit, par décarboxylation sous l'action des composés thiols à l'acide glyoxylique (9), ce dernier pouvant aussi être engendré directement par voie enzymatique à partir de l'acide oxaloglycolique [(5), (6)]. Enfin, on sait que les acides glyoxylique et mésoxalique sont des précurseurs du glycocolle [(10), (11)]. Le schéma ci-après résume les diverses possibilités de transformation :

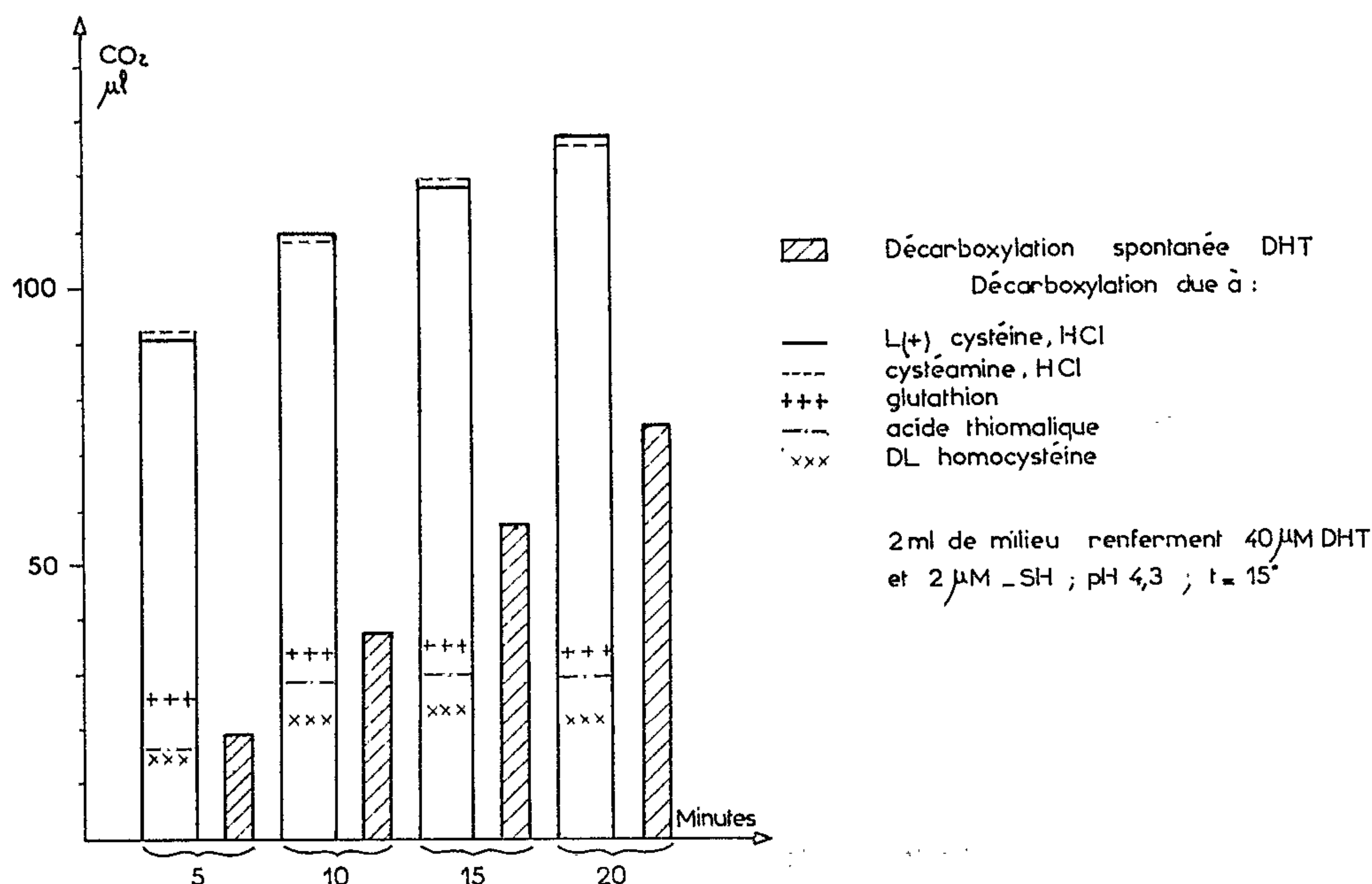


Si la stabilité des acides tartrique et tartronique est reconnue, il n'en est pas de même de celle des acides dihydroxyfumarique et dihydroxytartrique. L'instabilité de ce dernier, déjà signalée par Fenton (12) puis étudiée par Pedersen (13), Chow et Vennesland (4), est considérable et,

dans la mesure où il est un intermédiaire possible du métabolisme, on comprend les difficultés qu'on éprouve à le caractériser chez les êtres vivants.

Dans cette Note, je me propose d'apporter quelques données complémentaires sur la stabilité de l'acide dihydroxytartrique [14] et sur ses possibilités de décarboxylation.

Les composés thiols catalysant la décarboxylation de l'acide mésoxalique, j'ai recherché, en premier lieu, si ces mêmes composés favorisaient celle de l'acide dihydroxytartrique (DHT). L'étude a été menée à l'appareil



de Warburg ($t = 15°$, pesées directes du substrat dans le diverticule de la fiole, utilisation du tampon phosphate dipotassique-acide citrique) [15].

On sait que la décarboxylation spontanée de l'acide dihydroxytartrique croît en fonction du pH [[4], [13]]. Dans le cas présent ($t = 15°$, 30 mn, DHT = 0,02 M), les valeurs obtenues, en microlitres de CO_2 pour 2 ml de solution, sont respectivement égales à 19, 25, 35, 115 et 132 pour les pH de 1,9, 2,5, 3,0, 4,3 et 5,3. La vitesse de la décarboxylation augmente considérablement avec la température : à pH 4,3, elle est multipliée par 3,3 quand on passe de 15 à 25°. Enfin, les mesures manométriques effectuées à pH 4,3 et entre 5 et 30 mn font apparaître qu'il y a proportionnalité entre la quantité de CO_2 émise et la concentration en acide (c étudiées : 0,02 à 0,06 M). L'ensemble de ces résultats m'a conduite à adopter pour les essais ultérieurs le pH de 4,3 et la température de 15°.

Pour juger de l'influence des composés thiols, ceux-ci sont introduits dans le milieu réactionnel à la concentration 0,001 M. Le graphique de la figure rend compte, d'une part, de l'importance de la décarboxylation

spontanée et, d'autre part, du dégagement de CO_2 qu'entraîne la seule présence du dérivé sulfhydrylé.

La cystéamine et la cystéine ont des activités élevées et sensiblement identiques : les quantités de CO_2 engendré sont multipliées par 4,9 et par 4,8 au cours des cinq premières minutes. Celles du glutathion, de l'acide thiomalique et de l'homocystéine sont nettement moindres. Les composés étudiés ne provoquent qu'un dégagement surnuméraire de CO_2 non proportionnel au temps. Il s'agit donc d'une activation et non d'une action catalytique comme dans le cas de la décarboxylation de l'acide mésoxalique; cette activation tend vers une valeur limite atteinte après des temps variables, en 25 mn pour les deux premiers composés.

Afin de m'assurer que seul le groupe SH intervient dans le processus de décarboxylation j'ai étudié, dans les conditions précitées, le comportement de composés analogues ou entrant dans la constitution des dérivés thiols retenus. Il s'agit, à la concentration 0,001 M, de l'acide malique, de l'alanine et de la sérine, de l'acide α-aminobutyrique et de l'homosérine, de l'éthanolamine, de l'acide glutamique et du glycocolle. En aucun cas il n'y a activation de la décarboxylation.

Compte tenu de l'allure du phénomène on pouvait s'attendre, en augmentant la concentration en thiol, à obtenir un dégagement rapide et quantitativement très important de CO_2. L'expérience réalisée sur 2 ml d'un milieu renfermant 40 μmoles de cystéine et 5 μmoles environ de DHT le confirme. Dans ces conditions, 1 mg de DHT engendre 222 μl de CO_2, c'est-à-dire une quantité qui correspond sensiblement (théorie : 246 μl) à la mise en liberté de 2 moles de CO_2 à partir de 1 mole de DHT. On peut donc penser que la décarboxylation de l'acide dihydroxytartrique en présence de composés thiols ne se fait pas nécessairement selon la réaction bien établie de décarboxylation spontanée où une mole de DHT donne une mole d'acide tartronique et 1 mole de CO_2.

TABLEAU I.

Microlitres de CO_2 dégagé pour 2 ml de milieu réactionnel concentration initiale en DHT : 0,02 M.

Temps (mn).	DHT seul.	DHT + éthanolamine. 0,025 M.	0,05 M.	0,1 M.	Correspondant à l'éthanolamine présente. 0,025 M.	0,05 M.	0,1 M.
10	38	63	88	144	25	50	106
20	76	129	188	294	53	112	218
30	115	192	278	439	99	163	324

Il importe, enfin, de signaler que l'éthanolamine à des concentrations supérieures à celle en DHT entraîne une décarboxylation accrue du céto-acide qui est proportionnelle au temps (tableau I).

On retrouve ici le caractère décarboxylant du radical NH_2 déjà signalé par Langenbeck et Hutschenreuter ([16]) et par Weil-Malherbe ([17]) à propos des acides cétoniques. Le mécanisme d'action du groupement NH_2 se révèle, *a priori*, différent de celui de la fonction SH.

En résumé, les composés thiols, biologiques ou non, activent la décarboxylation de l'acide dihydroxytartrique. L'importance de l'activation est liée à la structure des thiols et, aux concentrations retenues, seul le groupe SH semble intervenir dans le phénomène.

En présence de teneurs élevées en SH, la réaction de décarboxylation conduit, *in fine*, à la libération d'une quantité de CO_2 équivalant sensiblement à 2 HCO_2. Cette quantité est très supérieure à celle qui correspond à la formation de l'acide tartronique et laisse envisager l'existence de voies biologiques diverses de dégradation du dihydroxyacide.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme A. M. Delga.

(2) H. A. STAFFORD, A. MAGALDI et B. VENNESLAND, *Science*, 120, 1954, p. 265.
(3) H. A. STAFFORD, *Plant Physiology*, 32, (4), 1957, p. 338.
(4) C. T. CHOW et B. VENNESLAND, *J. biol. Chem.*, 233, 1958, p. 997.
(5) E. KUN, *J. biol. Chem.*, 221, 1956, p. 223.
(6) E. KUN et M. G. HERNANDEZ, *J. biol. Chem.*, 218, 1956, p. 201.
(7) D. D. DAVIES et E. KUN, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 307.
(8) H. A. STAFFORD, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 135.
(9) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1955.
(10) H. NAGAYAMA, M. MURAMATSU et K. SHIMURA, *Nature*, 181, 1958, p. 417.
(11) K. SHIMURA, H. NAGAYAMA et A. KIKUCHI, *Nature*, 177, 1956, p. 935.
(12) H. J. H. FENTON, *J. Chem. Soc.*, 73, 1898, p. 71.
(13) K. J. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1640.

(14) En provenance des Établissements Fluka.

(15) Ce tampon est préparé dans les mêmes conditions que celui de Mac Ilvaine mais en remplaçant le sel de sodium par celui de potassium; en opérant ainsi on évite une précipitation de l'acide à l'état de sel insoluble dans le milieu réactionnel.

(16) W. LANGENBECK et R. HUTSCHEMREUTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 188, 1930, p. 1.
(17) H. WEIL-MALHERBE, *Nature*, 145, 1940, p. 106.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

VIROLOGIE. — *Action des températures supra-optimales sur la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac dans des disques de feuilles disposés en milieu liquide. Étude des propriétés des virions* (1). Note (*) de Mlle **Geneviève Lebeurier** et M. **Léon Hirth**, transmise par M. Roger Gautheret.

Les suspensions de virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) purifié, extrait de disques laissés en survie en milieu liquide à des températures supra-optimales sont constituées en partie de protéines virales dépourvues d'acide nucléique. Les faits rapportés sont discutés.

Des suspensions purifiées de virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) provenant de disques infectés maintenus en survie à 35° (Vt 35) ont un pouvoir pathogène plus faible que celles obtenues à partir de disques gardés à 24° (Vt 24) (2). Nous avons cherché à déterminer les raisons de cette variation des propriétés infectieuses. Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des suspensions purifiées de virus (Vt 35) et (Vt 24) sont établis. La figure 1 montre que le maximum d'absorption est décalé vers 2 800 Å pour la suspension Vt 35 et que les rapports des D. O. lues à 2 600 et 2 800 Å sont de 1,2 (3) pour Vt 24 et 0,9 pour Vt 35. On peut alors penser que la teneur en protéines des suspensions purifiées de virus se développant à 35° est plus élevée que celle du virus se multipliant à 24°.

Pour vérifier ce point, on évalue : d'une part la concentration des suspensions en fonction de la teneur en acide ribonucléique (RNA): un volume de chaque suspension est ajusté à la même densité optique à 2 600 Å, (densité optique correspondant à 50 μg de virus), et d'autre part, la teneur en antigène viral sur une fraction aliquote des suspensions Vt 35 et Vt 24 ainsi étalonnées, en utilisant la technique sérologique déjà indiquée (4). On obtient les valeurs suivantes : 41 μg d'antigène viral pour la suspension Vt 24 et 82 μg pour la suspension Vt 35. Cette dernière est donc plus riche en protéines sérologiquement apparentées au V. M. T. que la suspension Vt 24. On peut alors imaginer que la suspension Vt 35 contient des unités de structure protéique dépourvues d'acide ribonucléique (RNA). On a alors essayé de séparer le virus de ces particules incomplètes par la méthode de centrifugation en gradient de chlorure de césium. Pour ce faire, on dépose à la partie supérieure des tubes (rotor LW 39 d'une ultracentrifugeuse Spinco, modèle L) contenant du chlorure de césium à la densité de 1,31, 1 ml de chacune des suspensions étudiées, à la concentration de 1 mg/ml. On centrifuge durant 13 h à 39 000 t/mn. La figure 2 rend compte des résultats obtenus.

On met nettement en évidence la présence de deux larges bandes dans le tube contenant la suspension Vt 35, une seule bande est pratiquement visible dans le tube contenant la suspension Vt 24. Il y a donc bien

séparation de particules ayant des densités différentes. Ces bandes, numérotées B_{1i} pour la bande inférieure de la suspension Vt 24, B_{2i} pour celle de la suspension Vt 35 et B_{2s} pour la bande supérieure de cette même suspension, sont récoltées, dialysées contre de l'eau bidistillée et ensuite analysées au spectrophotomètre. Les rapports des D. O. lues à 2 600 et 2 800 Å sont indiqués sur la figure 2. On voit que pour les suspensions des bandes inférieures le rapport est semblable à celui obtenu pour une

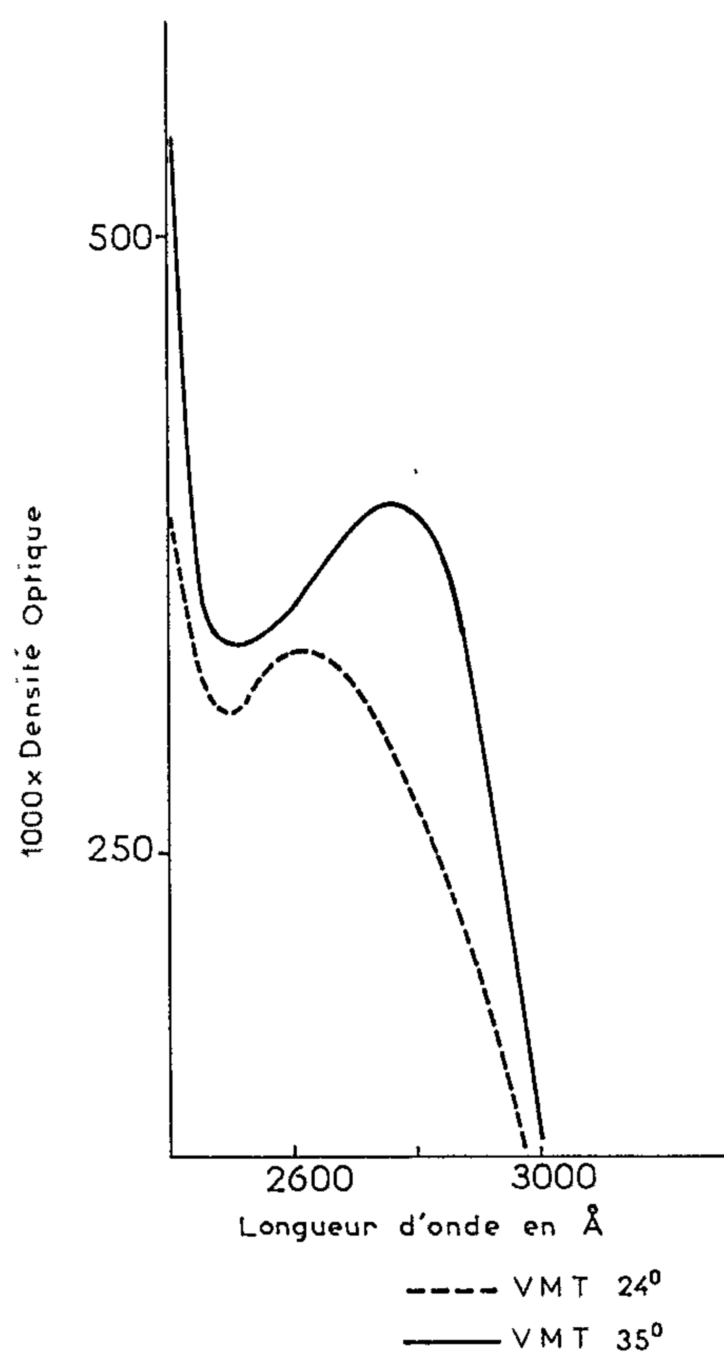


Fig. 1. — Spectres d'absorption dans l'ultraviolet des suspensions de V.M.T. pour les longueurs d'onde de 2 400 à 3 000 Å.

solution standard de virus soit 1,2 : par contre, pour la suspension de la bande supérieure B_{2s}, ce rapport est seulement de 0,79, ce qui correspond à celui d'une suspension de protéine pratiquement dépourvue de RNA. Un contrôle sérologique est effectué sur une fraction aliquote de la suspension B_{2s}. Il permet d'affirmer que les protéines qui la constituent sont de même nature que celles des particules virales.

L'évaluation du pouvoir pathogène des suspensions obtenues par la récolte de chacune des bandes a été évaluée par le nombre de lésions locales que l'inoculation de concentrations convenables de ces suspensions provoque sur *N. Tabacum xanthi* n. c. Les suspensions sont diluées de manière identique, de façon à ce que leur concentration théorique en virus, évaluée

à partir des D. O. lues à 2 600 Å, soit de 0,2 μg/ml. Dans ces conditions, la concentration réelle en particules de la fraction B_{2s}, dont le maximum d'absorption n'est pas à 2 600 Å, est sensiblement plus élevée que celle

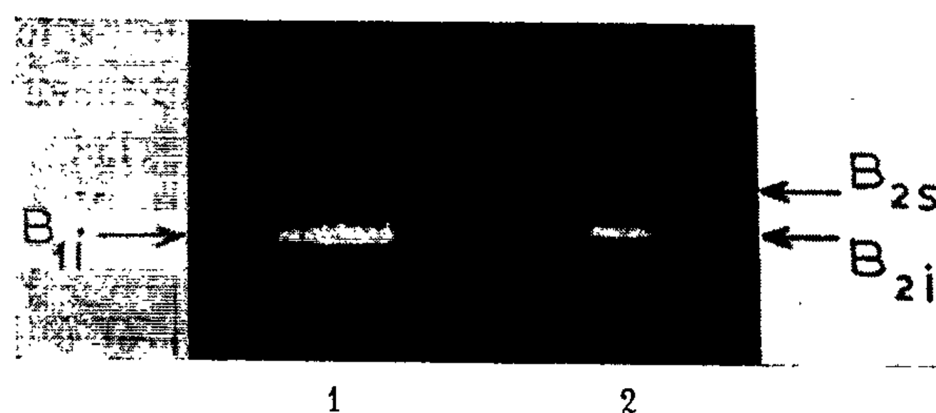


Fig. 2. — Centrif. de deux suspensions de V. M. T. dans un gradient de ClCs.
1 = Vt 24, 2 = Vt 35.
B_{1i}, B_{2i} : Rapport $\lambda_{2600}/\lambda_{2800} = 1,2$ des D. O.
B_{2s} : Rapport $\lambda_{2600}/\lambda_{2800} = 0,79$ des D. O.

des fractions B_{1i} et B_{2i}. Son pouvoir pathogène, comparé à celui des autres fractions, est donc en réalité nettement plus faible que celui indiqué dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Nature de l'inoculum.		
	V.M.T. 24°, B_{1i}.	V.M.T. 35°, B_{2i}.	V.M.T. 35°, B_{2s}.
Nombre de lésions par demi-feuille (Moyenne de 10 demi-feuilles)....	87	56	17

Ainsi donc, si les fractions B_{1i} et B_{2i} ont des pouvoirs pathogènes voisins (les différences ne sont pas significatives), les particules constituants la bande B_{2s} peuvent être considérées comme dépourvues de propriétés infectieuses : les quelques lésions observées étant dues à des contaminations résultant du mode de prélèvement des bandes.

Conclusion. — La multiplication du V. M. T. à des températures supra-optimales est accompagnées d'une accumulation de protéines sérologiquement apparentées au virus. Ces protéines seraient identiques à la « protéine *x* » étudiée par Takahashi ([5]). La masse de ces particules doit déjà être suffisamment élevée puisqu'elles sédimentent avec les virions lors d'ultracentrifugations pratiquées au cours de la purification des suspensions.

Les résultats obtenus peuvent signifier que les températures supra-optimales perturbent le déroulement normal de la morphogenèse virale. Cette perturbation pouvant provenir d'une activation de l'agrégation des unités de structure protéique avant même que l'acide nucléique ne soit inclus, d'où la synthèse relativement faible de virions.

Il est également possible que la replication du RNA soit fortement inhibée par les températures élevées et que la biosynthèse des unités de structure protéique le soit sensiblement moins. Ceci impliquerait des températures optimales différentes pour ces deux processus ainsi qu'une stabilité assez grande du RNA viral jouant le rôle de messager. Cette dernière interprétation est en accord avec les observations rapportées à propos d'expériences différentes sur le virus de la rage, par Reissig et coll. (6), et sur le virus de la mosaïque jaune du Navet, par Francki et coll. (7).

L'isolement d'une souche de V. M. T. se développant à 36°,5 permettra, dans une prochaine publication, de discuter ces faits plus en détail.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) Travail réalisé avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(3) 1,2 est le rapport qui correspond au V. M. T. purifié (quelle que soit la méthode de purification).

(2) G. LEBEURIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1274.

(4) G. LEBEURIER et M.-L. BADRÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2559.

(5) W. TAKAHASHI, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 85-90.

(6) M. REISSIG et A. S. KAPLAN, *Virology*, 16, 1962, p. 1-8.

(7) R. I. B. FRANCKI et R. E. F. MATTHEWS, *Nature*, 191, vol. 2, p. 1078-1080.

(Institut de Botanique et Département des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.)

VIROLOGIE. — *Analyse chromosomique de cellules* KB *normales et de cellules* KB-EA *chroniquement infectées par le virus para-influenzæ type* 3 (1). Note (*) de MM. **Paul Genest** et **Philippe Daniel**, présentée par M. Pierre Lépine.

Les cellules KB ont un nombre modal de 79 chromosomes dont deux chromosomes marqueurs. Le nombre chromosomique des cellules KB-EA n'est que de 71. Cette diminution s'explique par la disparition d'un chromosome marqueur et de plusieurs éléments du groupe C. Le phénomène d'endoréduplication a été observé dans la lignée KB-EA.

L'étude des virus, en tant qu'agents susceptibles d'induire des altérations chromosomiques, est de date toute récente. Les travaux ont surtout porté sur des virus contenant de l'acide désoxyribonucléique (DNA), tel le virus de l'herpès (2), et les observations ont été faites à la suite d'infections aiguës ou de durée relativement courte [(3) à (9)].

Cependant, l'induction d'aberrations chromosomiques n'est pas limitée aux virus à DNA puisque Nichols et Levan (10) ont montré que le virus morbilleux, un ribovirus, pouvait entraîner des anomalies des chromosomes.

Il nous a paru intéressant de voir si des modifications caryologiques pouvaient aussi être induites dans des cellules de souche infectées chroniquement par un ribovirus ne se multipliant apparemment pas dans le noyau : le virus para-influenzæ type 3.

A cet effet, nous avons utilisé une lignée de cellules KB infectée chroniquement par le virus para-influenzæ type 3, souche EA 102, et appelée lignée cellulaire KB-EA (11). Les caractères chromosomiques de cette lignée, entretenue depuis cinq ans, ont été comparés à ceux de la souche KB d'origine.

L'analyse chromosomique a été faite, sur des suspensions de cellules fraîchement trypsinées, à partir de cultures de 4 jours entretenues dans du milieu de Eagle additionné de 10 % de sérum de veau. Le choc osmotique a été provoqué avec du sérum de veau dilué au 1/9 en eau distillée. Après fixation en alcool acétique, puis en acide acétique dilué à 45 %, les cellules ont été étalées selon la méthode de Rothfels et Siminovitch (12) et colorées au Giemsa ammoniacal.

L'examen de 118 mitoses de la lignée KB montre un spectre chromosomique de très faible étendue, car la majorité des cellules ont un nombre de chromosomes qui ne varie que de 78 à 80 (*fig.* 1). L'analyse caryotypique de dix métaphases ayant un mode de 79 chromosomes révèle une grande homogénéité dans le groupement des chromosomes. Le plus grand nombre d'entre eux se classe dans le groupe C (groupe 6-12 de la nomenclature de Denver). D'autre part, toutes les cellules possèdent deux chromosomes atypiques, l'un, le M_1, est un chromosome acrocentrique

à gros satellites qui a la taille des éléments du groupe D; l'autre, le M_2, est un grand chromosome sub-métacentrique de la grandeur de ceux du groupe A, mais possédant les caractères structuraux du groupe B (*fig.* 2 et 3).

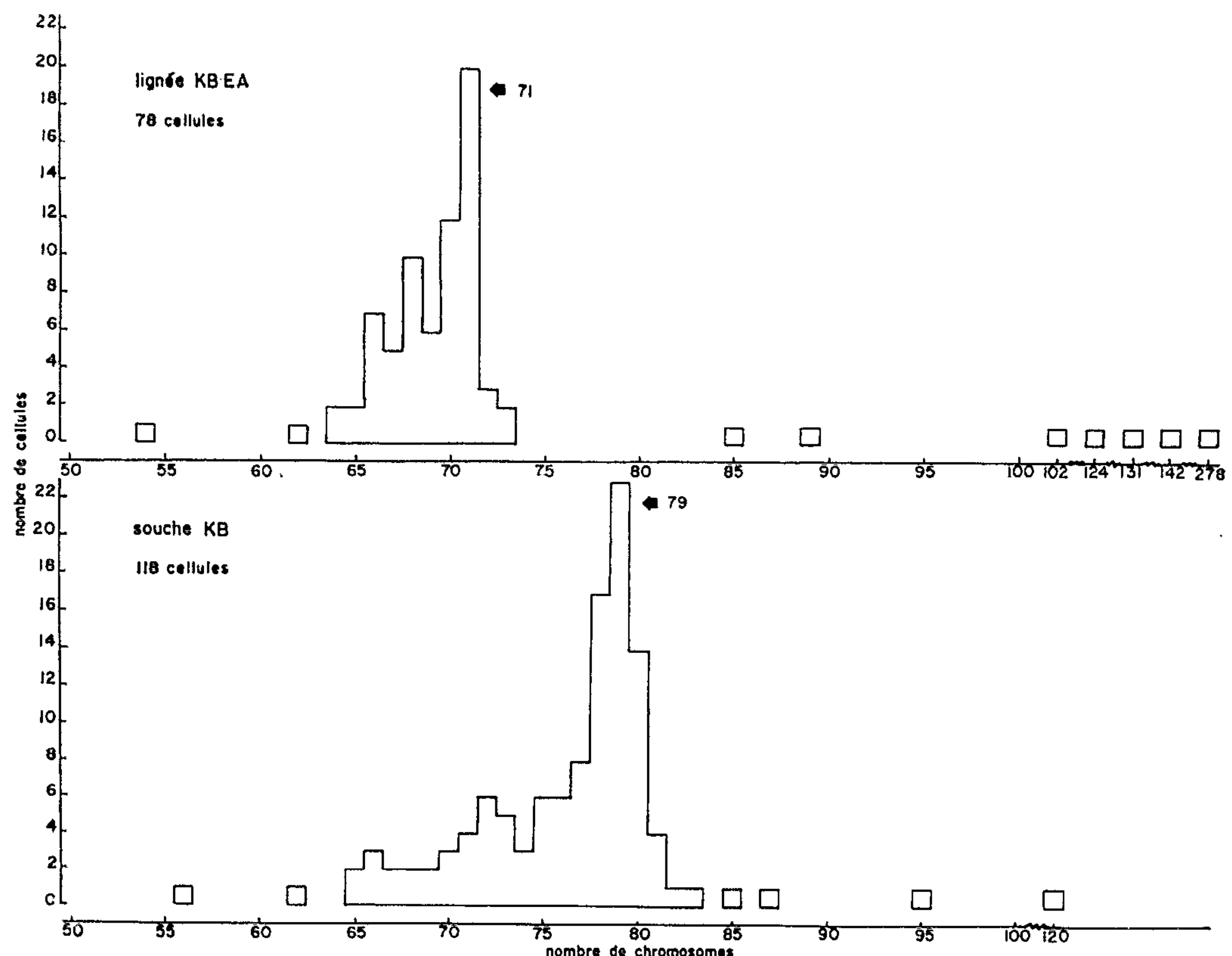


Fig. 1. — Courbe des caryogrammes des cellules KB et KB-EA.

L'analyse de 78 cellules de la lignée KB-EA révèle aussi que la distribution chromosomique forme une courbe dont le maximum d'amplitude se situe dans une zone très étroite où se trouvent des mitoses n'ayant cependant que 71 chromosomes (*fig.* 1). La répartition caryotypique met en évidence la disparition du chromosome M_1, l'existence d'un élément surnuméraire dans le groupe D et une diminution sensible du nombre des chromosomes du groupe C (*fig.* 4 et 5). Enfin, le phénomène d'endoréduplication affecte quelques cellules (*fig.* 6).

Explication des Figures.

Fig. 2. — Métaphase d'une cellule KB à 80 chromosomes. La flèche blanche montre le chromosome M_1; la flèche noire, le chromosome M_2 (G × 2 000).

Fig. 3. — Caryotype d'une cellule KB à 79 chromosomes.

Fig. 4. — Métaphase d'une cellule KB-EA à 71 chromosomes. Le chromosome M_2 est indiqué par la flèche noire (G × 2 000).

Fig. 5. — Caryotype de la mitose de la figure 4.

Fig. 6. — Endoréduplication à 142 chromosomes d'une cellule KB-EA (G × 2 200).

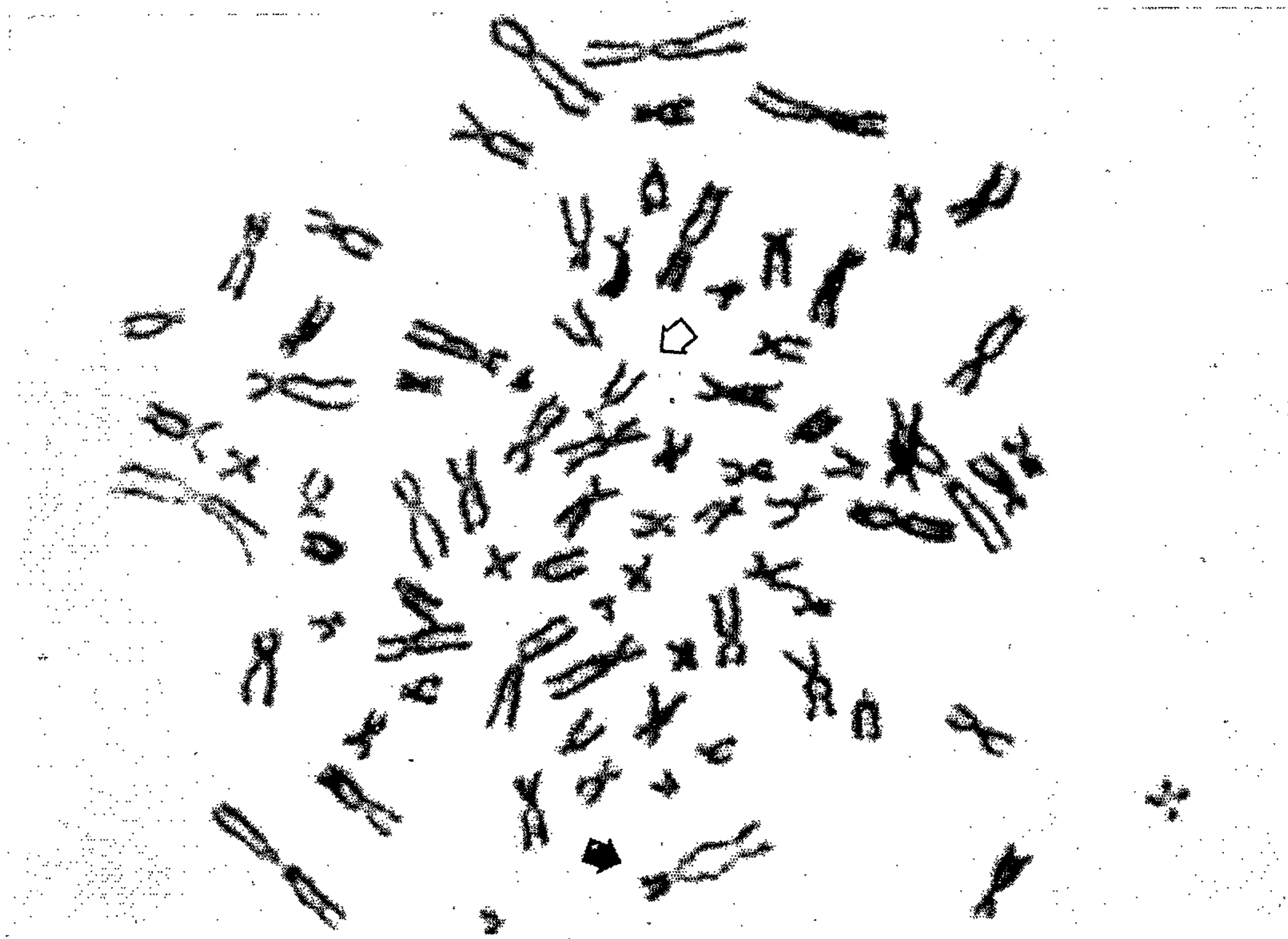


Fig. 2.

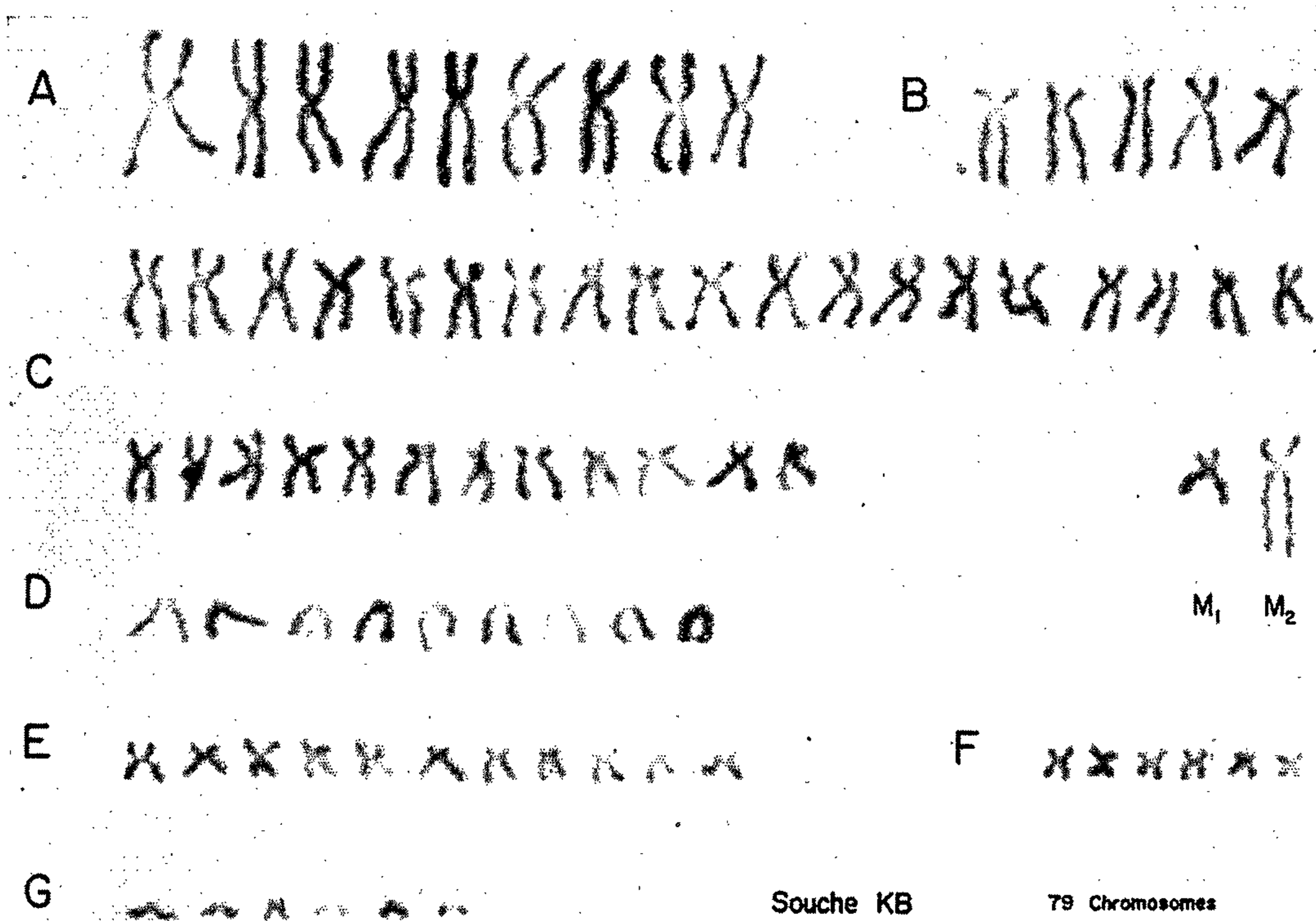


Fig. 3.

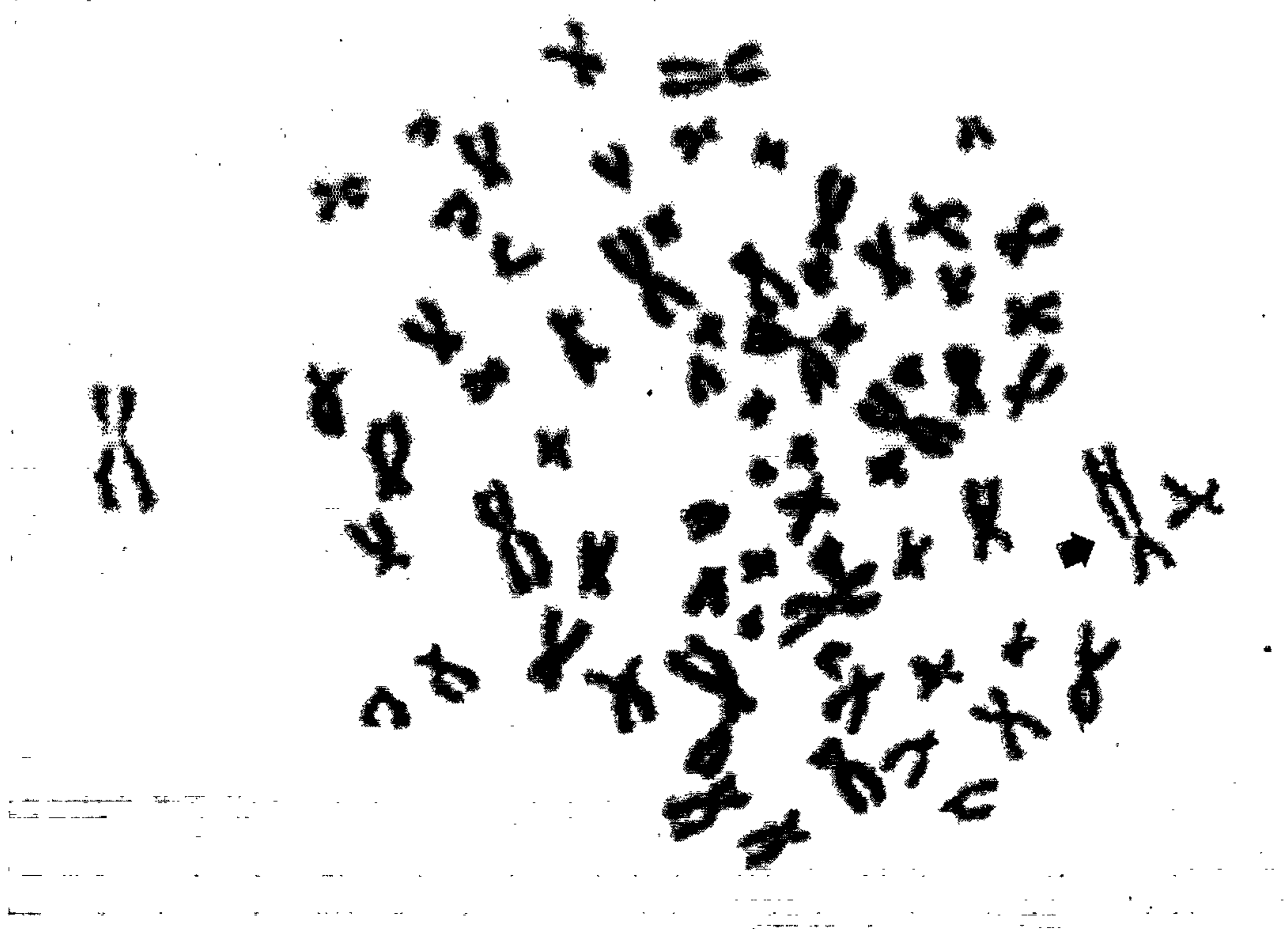


Fig. 4.

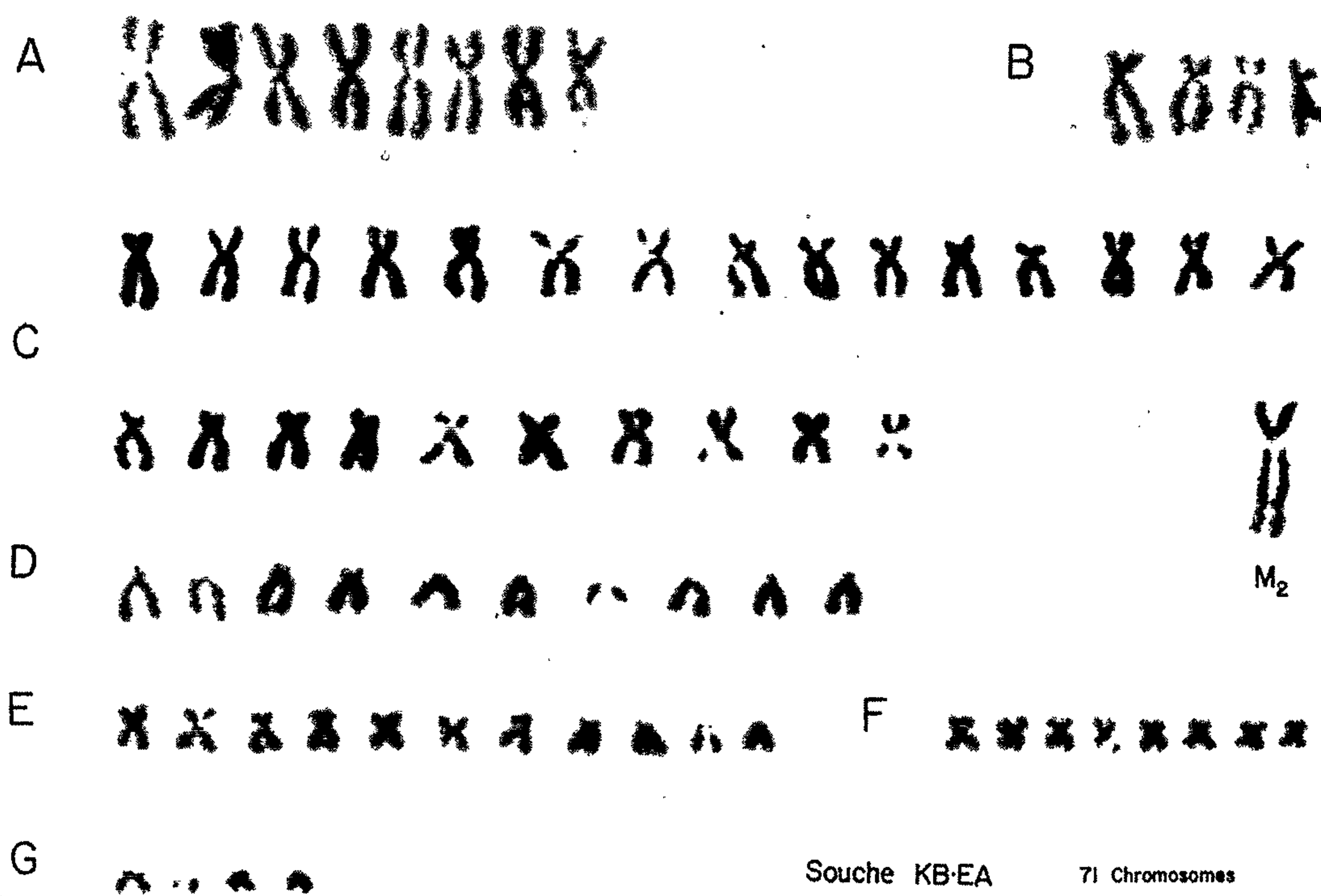


Fig. 5.



Fig. 6.

Quoique le mode médian que nous avons trouvé dans les cellules KB diffère légèrement de celui qui a déjà été rapporté [([13]), ([14]), ([15])], cette différence s'harmonise avec l'hypotétraploïdie qui caractérise les souches de cellules néoplasiques humaines, mais la présence de chromosomes marqueurs ([16]) est tout à fait inattendue, car elle ne semble pas avoir été observée antérieurement. Le chromosome à gros satellites offre un intérêt particulier par suite de son aspect inusité. Levan ([17]) a décrit des chromosomes à satellites dans la souche H-Ep ≠ 3, mais ce sont des satellites normaux qui coiffent habituellement les éléments du groupe 13-15.

L'idiogramme de la souche KB-EA reflète les transformations profondes que cette lignée a subies au cours de l'infection virale. Les cellules conservent bien un élément particulier de la lignée mère, le chromosome M_2, mais le chromosome M_1 est vraisemblablement disparu, ou plutôt il semble s'être modifié en perdant ses satellites. En effet, les cellules KB-EA ont en surnuméraire, dans le groupe D, un chromosome qui peut être le M_1 privé de ses satellites. D'autre part, la diminution du complément chromosomique s'explique par une variation correspondante du nombre des chromosomes des groupes A et C. Cette différence numérique est statistiquement très significative. Enfin, l'existence d'images d'endoréduplication accentue la nature des transformations cellulaires subies par la lignée KB-EA.

Les agents tels que les radiations ionisantes, qui provoquent des fractures, des délétions ou des réarrangements chromosomiques, entraînent vraisemblablement la mort cellulaire, et seules des modifications mineures des chromosomes n'entravent pas la survie des cellules.

Dans la plupart des observations rapportées sur l'action des virus, on a noté des effets radiomimétiques qui sont très probablement létaux. Mais la transformation de la lignée KB-EA vers l'hypoploïdie implique un processus et des conséquences nettement différentes. Le *Myxovirus parainfluenzæ*, type 3, se différencie aussi, par son matériel génétique, des virus qui sont en cause dans les changements chromosomiques observés précédemment, exception faite du virus rougeoleux, ribovirus qui cependant entraîne des lésions nucléaires. Il est peu probable que les transformations caryologiques de la lignée KB-EA résultent d'une induction directe par le virus. On peut plutôt penser qu'il s'agit d'une sélection d'un type particulier de cellules génétiquement résistantes au virus.

La présence d'endoréduplications est peut-être l'expression d'une activité différente de celle de la souche KB. Bain et Gauld ([18]) ont noté ce phénomène dans des cultures de rate de fœtus humains. Ils croient que ce procédé permet à des cellules à fonction spécialisée d'accroître leur activité sans avoir à recourir au mécanisme plus lent de la mitose. Hsu ([19]) pense que les modifications modales qui surviennent dans une lignée cellulaire peuvent être dues à la prédominance, en présence de

conditions adverses, d'un génome plus vigoureux. La disparition ou l'altération du chromosome marqueur M_1 de la souche KB pourrait être alors un indice d'une sélection génomique. Cette hypothèse expliquerait la vitalité des cellules KB-EA infectées chroniquement par le virus parainfluenzæ type 3.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

[1] Ce travail a bénéficié de l'aide du Conseil Médical des Recherches du Canada (Octroi MA-1572).

[2] B. Hampar et S. A. Ellison, *Nature*, 192, 1961, p. 145.

[3] H. Koprowski, J. A. Ponten, F. Jensen, R. G. Raudin, P. Moorhead et E. Saksela, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 59, 1962, p. 281.

[4] H. Shein et J. Enders, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 48, 1962, p. 1164.

[5] I. Macpherson, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 795.

[6] H. F. Stich, G. L. Van Hoosier et J. J. Trentin, *Exptl Cell. Res.*, 34, 1964, p. 400.

[7] P. Aula, *Hereditas*, 49, 1963, p. 451.

[8] H. Mc Michael, J. E. Wagner, P. C. Nowell et D. A. Hungerford, *J. Nat. Cancer Inst.*, 31, 1963, p. 1197.

[9] J.-A. Thomas, J.-P. Fouquet, E. Hollande, M. Pouchelet et D. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6273.

[10] W. W. Nichols, A. Levan, B. Hall et G. Ostergreen, *Hereditas*, 48, 1962, p. 367.

[11] Ph. Daniel et C. Chany, *Can. J. Microbiol.*, 8, 1962, p. 73.

[12] K. H. Rothfels et L. Siminovitch, *Stain Technol.*, 33, 1958, p. 73.

[13] H. Eagle, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 362.

[14] T. C. Hsu et P. S. Moorhead, *J. Nat. Cancer Inst.*, 18, 1957, p. 463.

[15] S. Cottin et M. F. Merklen, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1767.

[16] L'examen cytogénétique de sous-cultures provenant du Service des Virus de l'Institut Pasteur de Paris et de l'Institut de Microbiologie et d'Hygiène de l'Université de Montréal montre, par ce phénomène, non seulement que les deux cultures ont la même origine, mais aussi que la souche KB est remarquablement stable.

[17] A. Levan, *Cancer*, 9, 1956, p. 648.

[18] A. D. Bain et I. K. Gauld, *Lancet*, 1, 1964, p. 936.

[19] T. C. Hsu, *Internat. Rev. Cytol.*, 12, 1961, p. 69.

(*Départements de Pathologie et de Microbiologie,*
Faculté de Médecine, Université Laval, Québec 10, Canada.)

IMMUNOLOGIE. — *Le « masquage immunologique » des virus. Influence des récepteurs sur le résultat apparent de la réaction antigène-anticorps en Virologie.* Note (*) de M. **Francis Roger** et Mlle **Annie Roger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le résultat apparent des réactions de séro-neutralisation, en immunologie virale, dépend essentiellement du récepteur de virus utilisé pour l'étude du complexe antigène-anticorps *après la phase de neutralisation proprement dite*. Le pouvoir pathogène et l'antigénicité active d'un virus peuvent, en effet, être masqués par les anticorps à un type donné de récepteur mais être démasqués par un autre.

Alors que certains virus sont aisément neutralisables, comme celui de la poliomyélite, d'autres le sont beaucoup moins, comme le virus de la chorio-méningite lymphocytaire (CML).

La diversité des conditions de neutralisation est, toutefois, si grande qu'on ne peut éliminer, à coup sûr, l'influence des procédés sérologiques et, tout particulièrement, celle des « récepteurs de virus » utilisés pour la démonstration des réactions antigène-anticorps, après la phase de neutralisation.

Des mélanges de virus de la CML et de sérums provenant, soit de cas humains spontanés de chorio-méningite, soit d'animaux antérieurement inoculés, ont, après une phase d'inactivation commune de 24 h à + 4°C, été inoculés à des types différents de récepteurs.

Les réactions utilisées ont été, soit *des réactions qualitatives*, à « virus et sérum constants » (virus : 10^2 particules environ; sérum dilué au dixième), soit *des réactions quantitatives*, à « virus constant-sérum variable » (virus : 10^2 particules; sérum dilué en progression géométrique de 1/10 à 1/2 560) ou à « sérum constant-virus variable » (sérum dilué au dixième pendant le temps de contact; virus en progression géométrique de raison 10).

Les mélanges ont été inoculés par voie intra-cérébrale (I. C.), intra-péritonéale (I. P.) ou sous-cutanée plantaire (S. C. P.) chez la Souris et par voie dermique chez le Lapin ou le Cobaye.

Les sérums humains, provenant d'individus sans antécédents connus de CML, ainsi que les sérums d'animaux neufs, n'ont jamais permis d'observer de neutralisation.

En revanche, quatre réactions de neutralisation effectuées avec des sérums humains provenant de cas spontanés de CML se sont montrées négatives avec les récepteurs péritonéaux et méningés chez la Souris, mais positives avec le récepteur sous-cutané plantaire.

De même, des sérums d'animaux immunisés (lapins, cobayes et souris), négatifs ou de titre peu élevé (1/10) dans les séro-neutralisations avec inoculation I. C. ou I. P. chez la Souris ont, soit neutralisé le virus de façon complète dans les réactions qualitatives, soit provoqué une réduction

considérable de son titre dans les réactions à « sérum constant-virus variable » lors des inoculations dermiques chez le Lapin et chez le Cobaye. Après inoculation S. C. P. chez la Souris, les mêmes sérums ont conduit à des titres élevés, compris entre 1/1280 et 1/2 560, avec le procédé « à virus constant et sérum variable ».

Ainsi, le résultat des réactions de séro-neutralisation dépendait des récepteurs utilisés : il était *négatif* ou de titre *peu élevé* avec les procédés faisant appel aux récepteurs *généraux* (inoculations I. C. ou I. P.), mais *positif*, et *de titre élevé*, avec les inoculations conduisant à une simple maladie *locale* (inoculations dermiques chez le Lapin ou le Cobaye; inoculation S. C. P. chez la Souris).

Les résultats obtenus au cours des réactions locales étaient analogues, au titre près, avec les procédés *directs* de séro-neutralisation (inhibition des réactions locales sous l'influence des anticorps) et avec les procédés *indirects* (absence d'immunité à l'épreuve des animaux initialement inoculés avec une suspension de virus « neutralisé » par les anticorps).

D'un point de vue théorique, de tels résultats impliquent qu'il n'existe pas de véritable « inactivation » du virus de la CML par les anticorps, mais un simple « masquage immunologique » : tout se passe, en effet, comme si le virus, qui était *disponible* dans la combinaison antigène-anticorps pour certains récepteurs, était, au contraire, *indisponible* pour d'autres, ou encore comme si la répartition du virus entre le récepteur et les anticorps était régie par de véritables coefficients de partage qui jouent tantôt en faveur du récepteur et tantôt en faveur des anticorps.

Il est remarquable qu'un tel « masquage immunologique » du virus se manifeste aussi bien par rapport au pouvoir pathogène que vis-à-vis des propriétés activement immunisantes.

D'un point de vue pratique, les phénomènes observés sont surtout intéressants par ce qu'ils nous enseignent sur les conditions de recherche du virus ou des anticorps neutralisants homologues.

Si le virus a, dans les prélèvements, quelque chance d'être couplé aux anticorps, sa recherche ne pourra être positive que par inoculation à des récepteurs susceptibles de démasquer le virus dans la combinaison antigène-anticorps (inoculation I. P. ou I. C. chez la Souris).

Inversement, l'étude et le titrage des anticorps neutralisants exigent, avec le virus de la CML l'utilisation de récepteurs capables de révéler le « masquage immunologique » (inoculation de la Souris par la voie sous-cutanée plantaire).

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(*Laboratoire de Cyto-Immunologie, Institut Pasteur.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 OCTOBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie par M. **Georges Bouligand** qui en est l'auteur : *Accords et litiges, dans l'actuel, entre physico-théoriciens* (extrait de la *Revue Générale des Sciences*, Tome LXXI, nos 3-4, 1964); *La mécanique théorique des corps flexibles* (1638-1788) *et les premières tentatives de « spéculations fonctionnelles » au XVIIIe siècle* (extrait de la *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*); *Sur les surfaces intégrales d'équations aux dérivées partielles d'ordre* 1 *et leurs arêtes de rebroussement* (*dans un* R^3) (extrait du *Journal de Mathématiques pures et appliquées*); *Sur les caractères heuristiques, latents ou tangibles, d'œuvres mathématiques récentes* (extrait du *Mathematicæ Notæ, de l'Universidad Nacional del Litoral*, volume II, 1964); *Étude comparée de différentes méthodes de perspective, une perspective curviligne* (extrait du *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, séance du samedi 7 mars 1964), avec la collaboration de MM. Albert Flocon et André Barre.

M. **Robert Courrier** présente les Ouvrages suivants :

1° *Structure fine du ganglion humain normal et malin*, par Wilhelm Bernhard et Robert Leplus;

2° Ciba Foundation : *Control of glycogen metabolism.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Cahier de Physique : *Transferts électroniques intra ou inter* DNA *et* RNA, par Andrée Goudot.

2° Académie des sciences de l'Estonie : *Tartu Astronoomia Observatooriumi :* Teated n° 9 Soobehtchenija, nos 10, 11 et 12.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES

M. **Alfred Kastler** rend compte de son séjour en Chine, où il a été l'invité de l'Academia Sinica.

Alors que j'étais au Japon pendant le mois de septembre, au service des Affaires culturelles, je reçus à Tokyo un télégramme de M. Paye, Ambassadeur de France en Chine me transmettant une invitation de l'Academia Sinica de Pékin.

J'aurais voulu aller en Chine comme délégué de notre Académie des Sciences, mais comme je pouvais difficilement entrer en relation avec nos Secrétaires perpétuels, je résolus d'y aller à titre personnel.

S'il existait une ligne aérienne Tokyo-Pékin, le trajet pourrait être effectué en trois heures. Il faut, à l'heure actuelle, trois jours pour se rendre de la capitale japonaise à la capitale chinoise : un jour pour aller en avion de Tokyo à Hongkong, un deuxième jour pour aller par le train de Hongkong à Canton et pour se soumettre au contrôle frontalier et un troisième jour pour aller en avion de Canton à Pékin.

A Canton, je fus accueilli par le Professeur Huang-You-Mou, Président de la branche sud de l'Académie des Sciences de Chine, et à Pékin, à l'aérodrome, par le Professeur Wang-Teh-Chao, Membre de l'Académie et Directeur de l'Institut d'Acoustique de cette Académie.

Le Professeur Wang, qui parle parfaitement le français, a passé douze ans à Paris. Il a fait ses études et son travail de thèse à l'École de Physique et Chimie de la ville de Paris où il a été l'élève de Paul Langevin. Son fils est né à Paris où il a été élève du Lycée Saint-Louis.

J'ai fait, à Pékin, une conférence devant un auditoire de jeunes chercheurs scientifiques, dans le nouveau, vaste et très moderne amphithéâtre de l'Académie des Sciences et j'ai visité l'Institut d'Électronique de l'Académie des Sciences où se poursuivent des travaux sur les décharges dans les gaz et sur l'émission stimulée en Optique.

J'ai eu un long entretien avec le Président de l'Académie des Sciences, le Professeur Kuo-Mo-Jo qui a exprimé le désir de voir des liens fructueux s'établir entre nos deux Académies.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à chacune des deux chaires déclarées vacantes au Collège de France :

Chaire de Physique théorique des particules élémentaires :

Pour la première ligne, M. *Jacques Prentki* obtient 42 suffrages; il y a 5 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Philippe Meyer* obtient 41 suffrages; il y a 7 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Jacques Prentki.**
En seconde ligne............... M. **Philippe Meyer.**

Chaire de génétique cellulaire :

Pour la première ligne, M. *François Jacob* obtient 41 suffrages; il y a 3 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Pierre Schaeffer* obtient 41 suffrages; il y a 5 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **François Jacob.**
En seconde ligne............... M. **Pierre Schaeffer.**

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le Président informe l'Académie que la séance anniversaire de l'Institut ayant lieu, cette année, le lundi 26 octobre, l'Académie tiendra sa prochaine séance hebdomadaire le mercredi 28.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 20 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les sommes vectorielles* $\sum \pm u_n$.

Note (*) de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Paul Lévy.

B désignant un espace de Banach, et $u_1, u_2, \ldots, u_n, \ldots$ des vecteurs de B, on étudie la série aléatoire

(1) $$\sum_1^\infty \varepsilon_n u_n$$

où les ε_n sont des variables de Bernoulli symétriques et indépendantes. On note

$$V_n = \sum_1^n \varepsilon_m u_m.$$

Si (1) est convergente, on note V sa somme. Si les V_n sont bornés, on note

$$S = \sup_n \| V_n \|$$

et l'on dit que (1) est bornée. D'après la loi du zéro-un, la probabilité pour que (1) soit convergente (resp. bornée) est 0 ou 1.

On a le résultat qualitatif suivant : s'il est improbable que V (resp. S) soit grand, il est extrêmement improbable qu'il soit très grand. Plus précisément :

Théorème 1. — *Si* (1) *est presque sûrement* (*p. s.*) *convergente et si*

(2) $$p(\| V \| > r) < \frac{\alpha}{2},$$

on a

(3) $$p(\| V \| > 2r) < \alpha^2.$$

Si (1) *est* (*p. s.*) *bornée et si*

(4) $$p(S > r) < \alpha,$$

on a

(5) $$p(S > 2r) < 2\alpha^2.$$

Démonstration. — Supposons d'abord (1) p. s. convergente. Posons $\omega = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots)$ et soit $\nu = \nu(\omega)$ le premier indice tel que $\| V_\nu \| > r$ ou, s'il n'en existe aucun, $\nu = \infty$. Si $\nu < \infty$ (c'est-à-dire $S > r$) et si (1) converge, l'un au moins des vecteurs

$$V = V_\nu + (\varepsilon_{\nu+1} u_{\nu+1} + \ldots) \quad \text{et} \quad V' = V_\nu - (\varepsilon_{\nu+1} u_{\nu+1} + \ldots)$$

est hors de la boule $\|x\| \leq r$, donc

$$(6) \qquad p(S > r) < 2p(\|V\| > r).$$

Si $\|V\| > 2r$, on a $\nu < \infty$ et, de plus,

$$(7) \qquad \|\varepsilon_\nu u_\nu + \ldots + \varepsilon_n u_n + \ldots\| > r.$$

Notons $\beta(\omega) = \beta(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_\nu)$ la probabilité conditionnelle de $\|V\| > 2r$ quand $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_\nu$ sont donnés, et soit $\beta^* = \sup_\omega \beta(\omega)$. Dans l'hypothèse (2), on a, compte tenu de (6),

$$p(\|V\| > 2r) < \beta^* p(S > r) < \alpha\beta^*$$

et, d'autre part,

$$\beta(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_\nu) \leq p((7)).$$

Or, si (7) a lieu, quels que soient $\varepsilon'_1, \ldots, \varepsilon'_{\nu-1}$, l'un au moins des vecteurs

$$\varepsilon'_1 u_1 + \ldots + \varepsilon'_{\nu-1} u_{\nu-1} + \varepsilon_\nu u_\nu + \ldots + \varepsilon_n u_n + \ldots$$

et

$$\varepsilon'_1 u_1 + \ldots + \varepsilon'_{\nu-1} u_{\nu-1} - \varepsilon_\nu u_\nu - \ldots - \varepsilon_n u_n - \ldots$$

est hors de la boule $\|x\| \leq r$; donc

$$\frac{1}{2}\beta(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_\nu) < p(\|V\| > r) < \frac{\alpha}{2}.$$

On en déduit (3).

La seconde partie du théorème se démontre de façon analogue.

Corollaire. — *Si* (1) *est p. s. convergente* (*resp. bornée*), *et si* $\lambda > 0$ *est assez petit*, $\exp(\lambda\|V\|)$ [*resp.* $\exp(\lambda S)$] *est sommable sur le champ de probabilité.*

Soit maintenant $T = (a_{nm})$ ($n = 1, 2, \ldots$; $m = 1, 2, \ldots$) une matrice telle que $\lim_{n\to\infty} a_{nm} = 1$, et

$$W_n = \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}\varepsilon_m u_m$$

lorsque la série du second membre est convergente. Si W_n existe pour tout n et a une limite dans B (resp. est bornée dans B) quand $n \to \infty$, on dit que (1) est T-sommable (resp. T-bornée).

Théorème 2. — *Si* (1) *est p. s.* T-*sommable* (*resp.* T-*bornée*), *elle est p. s. convergente* (*resp. bornée*) ([1]).

Démonstration. — Supposons que (1) est p. s. T-sommable. Quitte à modifier un peu T, on peut supposer $a_{nm} = 0$ pour $m \geq m(n)$ et $a_{nm} = 1$ pour $n \geq n(m)$. On pose

$$n_1 = n(1), \qquad m_j = m(n_j), \qquad n_{j+1} = n(m_j) \qquad (j = 1, 2, \ldots)$$

et l'on associe à (1) les deux séries (1′) et (1″) obtenues respectivement en remplaçant les u_n par 0 sur les intervalles $[m_{2j}, m_{2j+1}[$ et $[m_{2j-1}, m_{2j}[$. Pour (1′) et (1″), les sommes partielles d'ordre m_j sont p. s. convergentes; donc il en est de même pour (1). On en déduit que, pour $k > j = j(\varepsilon)$

assez grand,

$$p\left(\left\|\sum_{m_j<m\leq m_k} \varepsilon_m u_m\right\| > \varepsilon\right) < \varepsilon,$$

d'où, en utilisant (6),

$$p\left(\sup_{m_j<l\leq m_k}\left\|\sum_{m_j<m\leq l} \varepsilon_m u_m\right\| > \varepsilon\right) < 2\varepsilon.$$

En choisissant $\varepsilon = \varepsilon_\varkappa = 2^{-\varkappa}$, $j_\varkappa = j(\varepsilon_\varkappa)$ et $k = j_{\varkappa+1}$, on conclut que (1) est p. s. convergente.

Démonstration analogue si (1) est p. s. T-bornée, en utilisant, au lieu de (6), l'inégalité

$$p(S > r) < 2p\left(\sup_j \| V_{m_j} \| > r\right).$$

Considérons enfin une suite scalaire $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n, \ldots$ $(0 \leq |\lambda_n| \leq 1)$ et la série aléatoire « contractée »

$$\sum_1^\infty \varepsilon_n \lambda_n u_n. \tag{8}$$

THÉORÈME 3. — *Si* (1) *est p. s. convergente* (*resp. bornée*), (8) *est p. s. convergente* (*resp. bornée*).

Démonstration. — Le résultat est évident si $\lambda_n = 0$ ou 1 $(n = 1, 2, \ldots)$; alors

$$S' = \sup_n \left\| \sum_{m=1}^n \varepsilon_n \lambda_n u_n \right\|$$

existe presque sûrement et $\mathcal{E}(S') \leq \mathcal{E}(S)$ ($< \infty$, à cause du théorème 1). Si $0 \leq \lambda_n \leq 1$ $(n = 1, 2, \ldots)$, on pose

$$\lambda_n = \sum_k 2^{-k} \lambda_{nk}, \qquad \text{avec} \quad \lambda_{nk} = 0 \quad \text{ou} \quad 1,$$

et

$$S'_k = \sup_n \left\| \sum_{m=1}^n \varepsilon_n \lambda_{nk} u_n \right\|.$$

Dès que (1) est p. s. bornée, on a

$$\sum 2^{-k} \mathcal{E}(S'_k) < \infty,$$

donc p. s. $\sum 2^{-k} S'_k < \infty$, et l'on en déduit aisément le résultat. L'extension à la suite $\{\lambda_n\}$ générale (réelle ou complexe) est immédiate.

COROLLAIRE. — *Dans un espace de Banach complexe, considérons les séries* (1) *et*

$$\sum_1^\infty \exp(2\pi i \omega_n) u_n, \tag{9}$$

où les ω_n sont des variables aléatoires indépendantes, équiréparties sur [0, 1]. *Si l'une est p. s. convergente* (*resp. p. s. bornée*), *l'autre l'est aussi.*

Les théorèmes 2 et 3 permettent de retrouver aisément certains résultats de Billard ([2]), relatifs aux séries $\sum \pm a_n \cos nx$.

L'exemple $B = L^\infty$ montre que (1) peut être p. s. bornée sans être p. s. convergente. Il serait intéressant de savoir pour quels espaces de Banach cette circonstance peut se produire.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) Ce théorème est la généralisation de ceux indiqués pour le cas réel dans A. ZYGMUND, *Fund. math.*, 16, 1930, p. 90-107 et dans P. LÉVY, *Bull. Soc. math. France*, 63, 1935, p. 1-35.

([2]) P. BILLARD, *Studia Math.*, 22, 1963, p. 309-329; *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4153; *Thèse*, à paraître aux *Annales de l'Éc. norm. sup.* Billard a montré que les séries $\sum \pm a_n \cos nx$ et $\sum a_n \cos (nx + 2\pi\omega_n)$ sont p. s. convergentes dans L^∞ dès qu'elles sont p. s. bornées dans L^∞; il s'agit là d'un résultat spécial du système trigonométrique.

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Filtrage optimal et corrélation.* Note (*) de MM. **Bernard Picinbono** et **José de Suso Barba**, transmise par M. Louis de Broglie.

On établit les formules générales du rapport signal/bruit à la sortie d'un corrélateur. On en déduit les expressions des filtres d'entrée optimaux et l'on montre que la réception par corrélation est toujours moins sensible que celle utilisant la détection-intégration.

Introduction. — L'utilisation de la technique de la corrélation pour la réception des signaux faibles est déjà bien connue ([1]). On sait que ce procédé s'applique en particulier chaque fois que le signal à détecter peut être reçu sur deux voies perturbées par des bruits indépendants. C'est pourquoi, dans la plupart des discussions théoriques à ce sujet, on a supposé que les bruits parasites étaient identiques et statistiquement indépendants. De plus, les propriétés spectrales des bruits n'ont pas été entièrement exploitées et, en particulier, l'intérêt d'un filtrage linéaire précédant la corrélation n'a pas été mis en évidence. Nous allons reprendre le calcul du rapport S/B de sortie avec filtrage linéaire préalable et en supposant que les bruits sont corrélés. Ceci nous permettra de calculer un filtre optimal d'entrée qu'on comparera à celui obtenu lorsqu'on utilise le système détection quadratique-intégration ([2]).

Rapport S/B de sortie et filtres optimaux. — Nous utiliserons le même schéma de calcul que celui exposé dans ([1]), p. 91. Les signaux sur les deux voies d'entrée sont filtrés par deux filtres linéaires F_1 et F_2 de gains $G_1(\nu)$ et $G_2(\nu)$. On suppose que les deux bruits parasites sont stationnaires et gaussiens, donc caractérisés par leur intercorrélation, c'est-à-dire par les fonctions $\Gamma_{ij}(\tau)$ et leurs transformées de Fourier $\gamma_{ij}(\nu)$ dont les propriétés sont rappelées dans ([2]). Ils sont de plus indépendants du signal commun aux deux voies qui est, lui aussi, stationnaire et gaussien [densité spectrale $\gamma_s(\nu)$].

Le rapport S/B de sortie s'écrit

$$(1)\qquad \left[\frac{S}{B}\right]_s^2 = 2RC\,\frac{\left[\int G_1(\nu)\,G_2^*(\nu)\,\gamma_s(\nu)\,d\nu\right]^2}{\int \{|G_1(\nu)|^2\,|G_2(\nu)|^2\,\gamma_{11}(\nu)\,\gamma_{22}(\nu)+[G_1(\nu)\,G_2^*(\nu)\,\gamma_{12}(\nu)]^2\}\,d\nu}.$$

On rappelle que le système somme-détection-intégration fonctionnant avec la même constante de temps RC, donne le rapport S/B :

$$(2)\qquad \left[\frac{S}{B}\right]_s^2 = RC\,\frac{\left[\int \sum_{ij}^{2}{}_{1}\, G_i(\nu)\,G_j^*(\nu)\,\gamma_s(\nu)\,d\nu\right]^2}{\int \left[\sum_{ij}^{2}{}_{1}\, G_i(\nu)\,G_j^*(\nu)\,\gamma_{ij}(\nu)\right]^2 d\nu}.$$

La seconde expression, qui a été étudiée par ailleurs ([2]), est plus symétrique que la première. De plus, on remarque sur (1) que les deux filtres n'interviennent pas indépendemment, mais uniquement par l'expression $G_1(\nu)\,G_2^*(\nu)$. Ceci provient de ce que l'opération non linéaire dans la corrélation est la multiplication de la voie 1 par la voie 2.

Nous avons déjà calculé les filtres rendant (2) optimal ([2]). Nous reprenons le calcul en cherchant à rendre (1) optimal, ce qui nous permettra ensuite de comparer les deux procédés.

Pour ceci, posons

$$H(\nu) = G_1(\nu)\,G_2^*(\nu) = h(\nu)\,e^{i\varphi(\nu)}, \qquad \gamma_B^2 = \gamma_{11}(\nu)\,\gamma_{22}(\nu) \qquad \text{et} \qquad \gamma_{12}(\nu) = \gamma(\nu)\,e^{i\theta(\nu)}.$$

Nous devons déterminer $H(\nu)$ rendant maximal

$$(3) \qquad R = \frac{\left[\int H\,\gamma_s\,d\nu\right]^2}{\int_0^\infty \{|H|^2\gamma_B^2 + H^2\gamma_{12}^2\}\,d\nu}.$$

En se limitant aux fréquences positives, on voit aisément que le rapport R peut s'écrire

$$(4) \qquad R = \frac{2\left[\int_0^\infty \gamma_s\,h\cos\varphi\,d\nu\right]^2}{\int_0^\infty h^2[\gamma_B^2 + \gamma^2\cos 2(\varphi+\theta)]\,d\nu}.$$

En vertu de l'inégalité de Schwarz, cette expression est majorée par la valeur R_m :

$$(5) \qquad R_m = 2\int_0^\infty \left\{\frac{\gamma_s^2\cos^2\varphi}{\gamma_B^2 + \gamma^2\cos 2(\varphi+\theta)}\right\} d\nu,$$

valeur qui est atteinte lorsque se trouve vérifiée la relation

$$(6) \qquad \gamma_s\cos\varphi = \lambda\,h[\gamma_B^2 + \gamma^2\cos 2(\varphi+\theta)],$$

où λ est une constante indépendante de ν.

Le problème consiste donc à déterminer la fonction $H(\nu)$, ou le couple de fonctions $h(\nu)$ et $\varphi(\nu)$, vérifiant (6) et rendant maximale (5). L'examen de (5) montre d'une part, que R_m ne dépend de $H(\nu)$ que par la phase $\varphi(\nu)$ et, d'autre part, que l'expression sous le signe somme est toujours positive en raison des propriétés mathématiques des fonctions $\gamma_{ij}(\nu)$ énoncées dans ([2]). La recherche du maximum de (5) conduit alors à l'équation

$$(7) \qquad \gamma_s\sin\varphi = \lambda\,h\,\gamma^2\sin 2(\varphi+\theta).$$

Les équations (6) et (7) permettent le calcul de $H(\nu)$. On trouve alors que $h(\nu)$ et $\varphi(\nu)$ sont déterminés par

$$(8) \qquad \operatorname{tg}(\varphi+\theta) = \operatorname{tg}\theta\,\frac{1+C}{1-C} \qquad \text{avec} \quad C = \frac{\gamma^2}{\gamma_B^2},$$

$$(9) \qquad h(\nu) = \frac{1}{\lambda}\,\gamma_s\,\frac{|\gamma_B^2 - \gamma_{12}^2|}{\gamma_B^4 - |\gamma_{12}|^4}.$$

DISCUSSION DES PROPRIÉTÉS DU FILTRAGE OPTIMAL. — Nous allons déduire certaines conséquences des formules (8) et (9) caractérisant le filtrage optimal à l'entrée d'un corrélateur.

1. *Cas des bruits indépendants.* — L'intercorrélation $\gamma_{12}(\nu)$ est nulle, ce qui entraîne $C = 0$ et θ indéterminé. Ceci impose $\varphi = 0$ et l'on déduit de (9) :

$$\text{(10)} \qquad H(\nu) = \frac{\frac{1}{\lambda}\gamma_s(\nu)}{\gamma_{11}(\nu)\cdot\gamma_{22}(\nu)}.$$

Si, de plus, comme on le suppose dans la plupart des études sur la corrélation, les bruits sont identiques ($\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_B$), il vient

$$\text{(11)} \qquad H(\nu) = \frac{\frac{1}{\lambda}\gamma_s(\nu)}{\gamma_B^2(\nu)}.$$

C'est le gain du filtre optimal de Eckart [3] déjà connu dans le système détection-intégration.

2. *Cas des bruits identiques.* — C'est le cas où la détection par corrélation se ramène à une détection quadratique suivie d'intégration. On a alors

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{12} = \gamma_B.$$

On en déduit par passage à la limite ($C \to 1$, $\theta \to 0$) que φ est constant et que h a comme attendu la valeur du filtre optimal de la détection-intégration.

3. *Valeur maximale du rapport* $[\text{S-B}]_s$. — D'après (1) et (5), cette valeur est donnée par l'expression

$$\text{(12)} \qquad \left[\frac{S}{B}\right]^2_{\max} = 4RC\int_0^\infty \frac{\gamma_s^2\cos^2\varphi}{\gamma_B^2 + \gamma^2\cos 2(\varphi+\theta)}\,d\nu,$$

où φ est la valeur de l'argument déterminée par (8).

Utilisant la relation (6), on trouve alors

$$\text{(13)} \qquad \left[\frac{S}{B}\right]^2_{\max} = 4RC\lambda\int_0^\infty \gamma_s(\nu)\,h(\nu)\cos\varphi(\nu)\,d\nu.$$

On peut calculer $\cos\varphi$ à l'aide de la relation (8) et l'on en déduit la valeur du rapport $[S/B]_s$ maximal :

$$\text{(14)} \qquad \left[\frac{S}{B}\right]^2_{\max} = 4RC\int_0^\infty \gamma_s^2\,\frac{\gamma_B^2 - \gamma^2\cos 2\theta}{\gamma_B^4 - \gamma^4}\,d\nu.$$

4. *Comparaison entre la détection par corrélation et la détection intégration.* — Au lieu de corréler les signaux provenant des deux voies d'entrée, on peut les additionner et faire ensuite une détection-intégration. Les filtres optimaux correspondant à ce cas ont été calculés dans [2] pour un système à n entrées. S'il n'y a que deux entrées, on trouve alors que le rapport $[S/B]_s$,

après filtrage optimal, vaut

$$\left[\frac{S}{B}\right]^2_{max} = 2RC\int_0^\infty \gamma_s^2 \frac{(\gamma_{11}+\gamma_{22}-2\gamma\cos\theta)^2}{(\gamma_B^2-\gamma^2)^2}d\nu. \tag{15}$$

L'étude des expressions (14) et (15) permet de montrer que la valeur donnée par (15) est toujours plus grande que celle donnée par (14). Ceci prouve qu'utilisés au maximum de leurs possibilités, c'est-à-dire avec leurs filtres optimaux respectifs, les deux procédés ne peuvent être équivalents. Il y a toujours une perte en rapport $[S/B]_s$ dans l'utilisation de la corrélation. Ce résultat a été indiqué dans un cas particulier (4). Naturellement, l'évaluation de cette perte ne peut se faire simplement dans le cas général. Cependant, si les bruits sur les deux voies sont indépendants et identiques, on trouve alors la relation très simple entre les rapports $[S/B]_s$ maximaux après corrélation et détection-intégration :

$$\left[\frac{S}{B}\right]^2_{max;\,D.I.} = 2\left[\frac{S}{B}\right]^2_{max;\,corr.}$$

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, *Propriétés statistiques du bruit de fond*, Masson et Cie, Paris, 1960, p. 90.

(2) B. Picinbono et J. de Suso Barba, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 290.

(3) P. Rudnick, *J. Appl. Phys.*, 32, p. 140.

(4) J. J. Faran et R. Hills, Tech. Mem. n° 27, Harvard University, 1952.

(*Institut d'Études nucléaires d'Alger*, B. P. n° 1386.)

PROGRAMMATION LINÉAIRE. — *Relations triples dans les programmes linéaires généralisés.* Note (*) de M. **Oscar Varsavsky**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans le cas — important pour les applications — des programmes linéaires dont les coefficients peuvent varier dans des polyèdres donnés [par exemple, ce que Dantzig ([1]) appelle « Wolfe's generalized program »], cette Note montre que les contraintes auxiliaires peuvent être évaluées par des multiplicateurs de Lagrange (m. L. dorénavant) de façon telle qu'à l'optimum on arrive aussi à une valeur égale à celle de la fonction économique. L'égalité des valeurs primale et duale s'étend donc à un troisième membre, qui a un sens même dans le cas purement linéaire.

Des résultats analogues sont valables pour le cas où les « ressources » ou les « coûts » sont variables dans des polyèdres.

1. Soit (A, b, c) un programme linéaire : trouver un vecteur $x \in E^n$ non négatif, qui maximise la « fonction économique » $\mathrm{FE} = xc = \sum_j x_j c_j$ parmi ceux qui satisfont les contraintes $Ax \leqq b$, c'est-à-dire $\sum_j a_{ij} x_j \leqq b_i$, $i = 1, \ldots, m$.

Étudions une famille de ces programmes linéaires, tous avec les mêmes b et c, mais des matrices $A \in \mathcal{A}$ différentes. On cherche le maximum maximorum de FE : $\overline{A} \in \mathcal{A}$ et $\overline{x}$ solution de $(\overline{A}, b, c)$, tels que $\overline{x}c \geqq xc$ pour tout x solution de (A, b, c) avec un $A \in \mathcal{A}$. Le problème n'est plus linéaire.

On traitera seulement le cas où la famille $\mathcal{A}$ est définie elle-même par des contraintes linéaires. Les a_{ij} doivent satisfaire donc à des conditions

$$\sum_{i,j} \alpha_{kij} a_{ij} \geqq \beta_k \qquad (k = 1, \ldots, r), \tag{1}$$

où les α_{kij} et les β_k sont connus (le cas où quelques-unes des contraintes sont des égalités peut être réduit à celui-ci ou bien traité parallèlement).

Si ces contraintes ne relient pas d'éléments de différentes colonnes j de A, on retrouve le « generalized program » de Wolfe.

On appellera z les m. L. des contraintes (1), t ceux de $x \geqq 0$, et y ceux de $Ax \leqq b$.

Le lagrangien classique du problème est

$$\mathcal{L} = \sum_j c_j x_j - \sum_i y_i \left(\sum_j a_{ij} x_j + u_i^2 - b_i \right) + \sum_k z_k \left(\sum_{i,j} \alpha_{kij} a_{ij} - v_k^2 - \beta_k \right) + \sum_j t_j (x_j - w_j^2),$$

où les u, v, w sont les variables auxiliaires qui permettent de traiter les inégalités comme des égalités.

Les conditions de premier ordre, nécessaires pour maximiser $\mathcal{L}$ sans restriction sur les variables, sont donc

$$(2)\qquad \sum_i y_i a_{ij} = c_j + t_j,$$

$$(3)\qquad \sum a_{ij} x_j + u_i^2 = b_i,$$

$$(4)\qquad y_i u_i = 0,$$

$$(5)\qquad \sum_{i,j} \alpha_{kij} a_{ij} = \beta_k + v_k^2,$$

$$(6)\qquad z_k v_k = 0,$$

$$(7)\qquad \sum_k z_k \alpha_{kij} = y_i x_j,$$

$$(8)\qquad t_j x_j = 0.$$

Dont on déduit

$$\sum_j c_j x_j = \sum_i y_i b_i = \sum_k z_k \beta_k.$$

Relation nouvelle qu'on pourrait appeler de « trialité ».

Les contraintes sur les coefficients sont donc affectées de « prix » z tout comme les « ressources » b dans l'interprétation économique usuelle. Effectivement, on voit que z_k mesure $\partial\mathrm{FE}/\partial\beta_k$, sauf dans les discontinuités. On peut aussi dire que les z mesurent la « rareté » des β puisqu'ils sont nuls dans les cas d'inégalité stricte, par (6) et (5).

On peut appliquer ce point de vue à un programme linéaire ordinaire, avec les contraintes : $\mathrm{A}x \leqq b$ et $a_{ij} = \mathrm{Cte}$.

On trouvera alors

$$\sum_j c_j x_j = \sum_i y_i b_i = \sum_{i,j} z_{ij} a_{ij}, \quad \text{avec} \quad z_{ij} = y_i x_j.$$

2. De la forme du lagrangien $\mathcal{L}$, on déduit que pour l'existence d'un maximum on doit avoir

$$y \geqq 0, \qquad z \geqq 0, \qquad t \geqq 0.$$

Compte tenu de ces signes, on déduit de (2) que les y satisfont un programme formellement égal au dual usuel

$$\sum_i y_i a_{ij} \geqq c_j,$$

(dont le dual, par cette même procédure, est l'ancien primal) tandis que, selon (7), on a un nouveau programme pour les z qu'on appellera « trial »

et qui relie toutes les variables

$$\sum_k z_k \alpha_{kij} = y_i x_j \geqq 0$$

qui permet de tirer maintes conclusions élémentaires du type :

— si pour i et j fixes les α_{kij} sont tous négatifs, on a $z = 0$, et par conséquence FE $= 0$.

3. Si l'on admet des variations dans les « ressources » b, au lieu des coefficients A, on arrive à un résultat analogue :

— soit maximiser FE $= xc$ avec $x \geqq 0$, $Ax \leqq b$ et les b variables, soumis aux contraintes linéaires

$$\sum \alpha_{ki} b_i \leqq \gamma_k \qquad (k = 1, \ldots, r).$$

Si t_k sont les m. L. de ces contraintes, on arrive comme auparavant, via le lagrangien classique, à

$$\sum c_j x_j = \sum b_i y_i = \sum \gamma_k t_k, \quad \text{à l'optimum},$$

$$t \geqq 0, \qquad \sum_k t_k \alpha_{ki} = y_i \qquad (i = 1, \ldots, m)$$

et dans le cas linéaire, où les contraintes prennent la forme $b_i =$ Cte, on retrouve $t_i = y_i$.

De même, si ce sont les « coûts » c qui varient avec

$$\sum \alpha'_{kj} c_j \leqq \gamma'_k$$

et si les t'_k sont les m. L. correspondants, on aura

$$\sum c_j x_j = \sum b_i y_i = \sum \gamma'_k t'_k \quad \text{à l'optimum},$$

$$t' \geqq 0, \qquad \sum_k t'_k \alpha'_{kj} = x_j$$

et dans le cas linéaire $c_j =$ Cte on retrouve $t'_j = x_j$.

Si les coefficients, ressources et coûts peuvent varier simultanément, soumis à des contraintes qui ne les mélangent pas, on arrive à une « pentalité »

$$\text{FE} = \sum c_j x_j = \sum b_i y_i = \sum z_k \beta_k = \sum t'_k \gamma'_k = \sum t_k \gamma_k.$$

4. Le cas où les variations de ces trois ensembles ne sont pas indépendantes est moins simple en général. On l'étudiera ici sous la forme

$$(9) \qquad \sum_{i,j} a_{kij} p_i x_j \leqq \sum_i b_{ki} p_i,$$

(10)
$$\sum_i \alpha_{si} p_i \leqq \beta_s,$$
$$x_j \geqq 0 \qquad p_i \geqq 0,$$
$$\text{maximiser FE} = \sum_{i,j} c_{ij} p_i x_j.$$

Cette forme apparaît naturellement dans des modèles économiques où les p sont des prix et salaires, et les x des quantités physiques (productions, consommations, etc.). Si le modèle n'est pas homogène, on peut introduire des variables p_0, avec $p_0 = 1$ et x_0, avec $p_0 x_0 = p_0$.

On arrive, comme auparavant, à la trialité

$$\text{FE} = \sum_{i,j} c_{ij} p_i x_j = \sum_{k,i} y_k b_{ki} p_i = \sum_s z_s \beta_s,$$

où y, z sont les m. L. du (9) et (10) et doivent satisfaire

$$y \geqq 0, \qquad z \geqq 0 \qquad (\text{sauf } y_0 \text{ et } z_0 \text{ éventuellement}),$$
$$\sum_{k,i} y_k a_{kij} p_i \geqq \sum_i c_{ij} p_i,$$
$$\sum_s z_s \alpha_{si} \geqq \sum_j c_{ij} x_j - \sum_k y_k \left(\sum_j a_{kij} x_j - b_{ki} \right)$$

ou

$$\sum z_s \alpha_{si} p_i \geqq \sum c_{ij} p_i x_j.$$

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) G. Dantzig, *Linear Programming and Extensions*, Princeton, 1963.

(*C.E.R.M.A.P.* et *Université de Buenos Aires.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Dispositif expérimental pour l'étude d'écoulements non permanents en milieu poreux.* Note (*) de MM. **Roger Curtet**, **Boleslaw Kordas** et **Lucien Santon**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons d'étudier sur modèle, divers types d'écoulements non permanents en milieu poreux avec surface libre et notamment d'analyser l'évolution d'une nappe souterraine lors du passage d'une crue dans une rivière située à proximité. Les résultats pourront être ensuite comparés notamment à ceux obtenus par une méthode de calcul approchée de la surface libre, présentée par l'un de nous ([1]) et basée sur la linéarisation de l'équation de Boussinesq.

Dans le cas actuel, on considère un milieu poreux à deux dimensions, homogène et isotrope, reposant sur une couche imperméable horizontale, et limité d'un côté par la berge supposée verticale de la rivière; de l'autre côté, le milieu est infini. On se propose de suivre, en fonction du temps et de la distance à la berge, l'évolution de la surface libre de la nappe lors du passage d'une crue donnée dans la rivière.

Le principe de l'installation est basé sur l'analogie de Hele-Shaw réalisée par un écoulement d'huile de viscosité cinématique 3,5 stokes à 20° entre

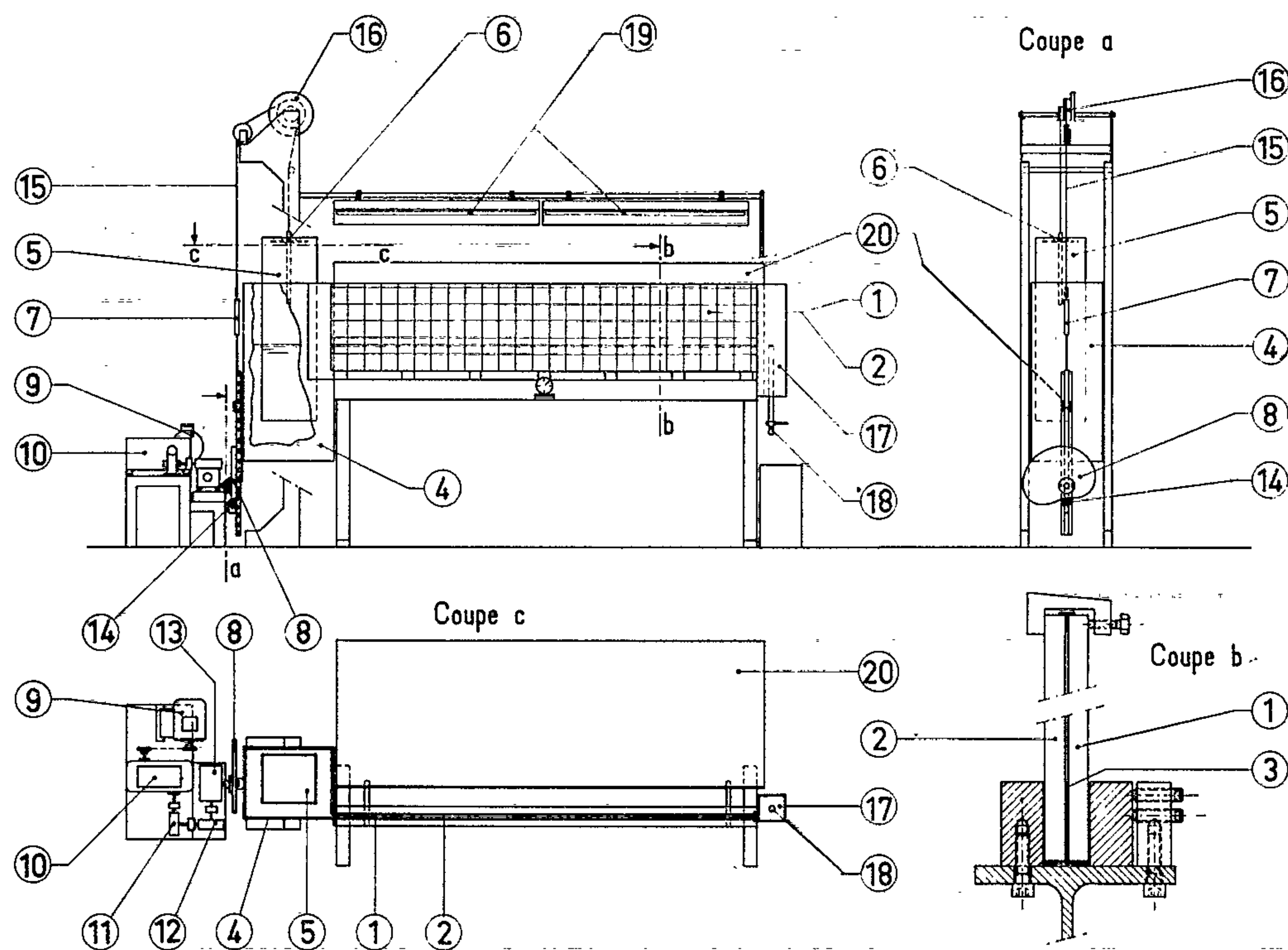


Fig. 1.

deux plaques placées à quelques millimètres l'une de l'autre. Le dispositif expérimental comprend essentiellement (*fig.* 1) :

1° Deux glaces (1) et (2) verticales de longueur 2,50 m, de hauteur 0,54 m et d'épaisseur 12 mm, présentant un écartement, ajustable par serre-joints (*fig.* 1, coupe *b*) et égal à 4,0 mm dans le cas actuel. L'espace entre glaces représente le milieu poreux, le fond imperméable étant schématisé par une bande plastique (3) assurant également l'étanchéité.

2° Un réservoir (4) partiellement rempli d'huile et simulant la rivière R (*fig.* 2); sa section horizontale est $0,40 \times 0,50\ m^2$ et sa hauteur 1,10 m.

3° A l'intérieur du réservoir (4) se déplace un plongeur (5) de section horizontale $0,30 \times 0,33\ m^2$ et de hauteur 1,10 m. Au cours de l'essai, le plongeur fait varier le niveau d'huile dans (4) selon la loi de crue à réaliser.

4° Le déplacement du plongeur est obtenu grâce à un système mécanique comprenant une came (8) commandée par un moteur électrique (9)

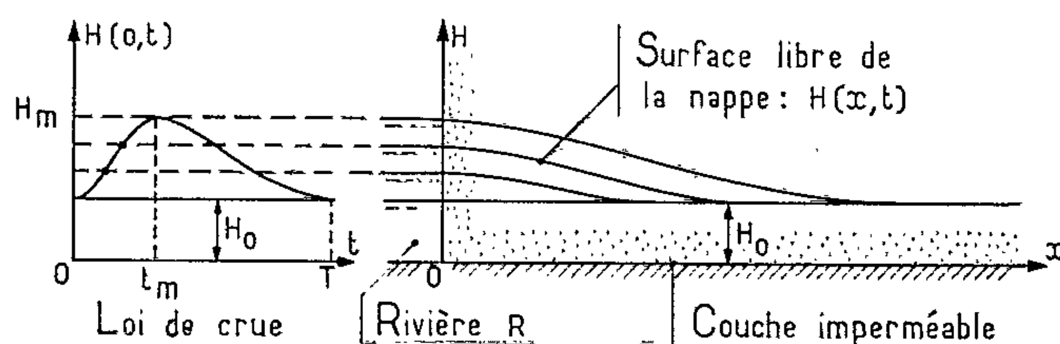


Fig. 2.

équipé d'un variateur (10) et de réducteurs de vitesse (11), (12) et (13). La came, tournant à une vitesse constante, déplace le galet (14) dont le mouvement est transmis au plongeur (5) par le câble (15) et le jeu de poulies (16).

5° A l'autre extrémité du modèle, est placé un réservoir (17) muni d'un déversoir en puits (18) assurant un niveau constant de l'huile à la sortie des plaques.

6° Au cours de chaque essai, la surface libre est photographiée à des intervalles de temps réguliers; un éclairage uniforme des glaces est assuré par rampes lumineuses (19) et écran diffusant (20). On note la température de l'huile pendant les mesures.

Au moyen de ce dispositif, on impose à la surface libre dans le réservoir (4) une loi $H(0, t)$, H étant la cote au-dessus du fond imperméable (*fig.* 2); au temps t_m, la courbe $H(0, t)$ présente un maximum H_m. Au temps $t = 0$, la nappe est au repos et a pour hauteur H_0.

L'installation actuelle a été réalisée après un examen attentif de diverses solutions possibles, notamment pour simuler la crue, et présente le grand avantage de permettre un choix étendu des paramètres. On peut en effet modifier à volonté la forme de la came (8) donnant le profil de la crue; il est par ailleurs possible, à l'aide du variateur (10), de régler la vitesse

de rotation de la came (8) pour que la durée T d'une crue puisse varier de 5 à 30 mn, et de considérer successivement des amplitudes H_m comprises entre 5 et 30 cm, grâce au jeu de poulies (16). Au cours des essais, on a enfin choisi différents niveaux H_0 de la nappe en agissant sur les tendeurs (6) et (7) et, de ce fait, sur la position initiale du plongeur (5), ainsi qu'en déplaçant le déversoir (18).

Une Note ultérieure précisera la correspondance entre l'expérience et le calcul approché, ainsi que les règles de similitude pour l'application à la nature des résultats du modèle.

(*) Séance du 12 octobre 1964.
(1) B. KORDAS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 297 et 715.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble.)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Solution uniformément valable des équations de l'écoulement dans un accélérateur de plasma à ondes progressives.* Note (*) de M. **Roger Peyret**, présentée par M. Henri Villat.

La solution obtenue précédemment (1) par la technique classique de linéarisation n'étant pas uniformément valable, on applique une méthode d'uniformisation qui conduit à une solution se composant d'un écoulement moyen auquel viennent se superposer des petites oscillations.

1. L'étude du régime établi de fonctionnement d'un accélérateur de plasma à ondes progressives a montré (1) que la solution obtenue par la méthode classique de linéarisation n'est pas uniformément valable. Cette solution contient un terme linéaire en x (coordonnée d'espace); elle représente donc l'écoulement tant que x est suffisamment petit. Une autre méthode de résolution doit être employée si l'on veut obtenir une solution uniformément valable.

2. L'écoulement, unidimensionnel et non stationnaire, est régi par les équations de la dynamique des gaz avec des termes supplémentaires dus aux forces électromagnétiques et qui s'expriment au moyen de fonctions trigonométriques [système (2) de la référence (1)]. Ne nous intéressant qu'au régime établi, seules les conditions aux limites en $x = 0$ sont à considérer :

$$u(0, t) = M_0 > 1, \qquad p(0, t) = \gamma^{-1}, \qquad \rho(0, t) = 1, \qquad T(0, t) = (\gamma - 1)^{-1},$$

la signification des symboles est la même que dans (1).

Puisqu'on veut étudier le comportement de la solution pour les grandes valeurs de x, il convient d'introduire une nouvelle variable $\hat{x}$ définie par $\hat{x} = \varepsilon x$, où ε est le petit paramètre défini dans (1), et effectuer le passage à la limite : $\hat{x}$ fixé, $\varepsilon \to 0$. Mais la présence dans les équations de termes périodiques empêche l'application, sans modification, d'une telle limite. Aussi, peut-on éviter cette difficulté en utilisant une méthode d'uniformisation due à J. Kevorkian (2) et qui consiste à considérer deux coordonnées d'espace : $\hat{x}$ déjà introduit et $\overline{x}$ défini par

$$\overline{x} = (1 + \varepsilon^2 \omega_2 + \varepsilon^3 \omega_3 + \ldots)\, x,$$

$\omega_2, \omega_3, \ldots$, sont des constantes qu'on peut déterminer mais qui n'interviennent pas à l'ordre d'approximation considéré ici; à cet ordre donc, $\overline{x}$ n'est autre que x.

Les variables $\overline{x}$ et $\hat{x}$, supposées indépendantes, sont caractéristiques d'échelles de variation différentes et jouent chacune un rôle particulier : $\overline{x}$ est ainsi la variable intervenant dans les termes périodiques.

A chaque inconnue $\varphi(x, t; \varepsilon)$ on fait correspondre une fonction $\psi(\overline{x}, \hat{x}, t; \varepsilon)$ qui s'identifie avec $\varphi(x, t; \varepsilon)$ lorsqu'on y remplace $\overline{x}$ et x par leurs expressions. La considération de trois variables indépendantes

augmente d'une unité l'ordre des équations aux dérivées partielles alors que le nombre de conditions aux limites reste inchangé. Cela introduit une certaine indétermination qui devra être convenablement utilisée pour faire disparaître les termes séculaires de la solution. En outre, il est important que la levée de l'indétermination soit faite, aussi, de façon que les difficultés de calcul qui s'introduisent obligatoirement ne soient pas insurmontables.

On admet qu'il existe pour chaque inconnue un développement de la forme

$$\psi(\bar{x}, \hat{x}, t; \varepsilon) = \psi^{(0)}(\bar{x}, \hat{x}, t) + \varepsilon\psi^{(1)}(\bar{x}, \hat{x}, t) + \varepsilon^2\psi^{(2)}(\bar{x}, \hat{x}, t) + \ldots \tag{1}$$

Un tel développement représente bien la solution, à l'ordre d'approximation considéré, dans tout le domaine $x \geqq 0$ si, satisfaisant aux équations du problème, il vérifie de plus les conditions aux limites en $x = 0$.

3. En portant les développements (1) dans les équations, on obtient pour système d'ordre o le système habituel des écoulements de dynamique des gaz en $\bar{x}$ et t; $\hat{x}$ apparaît seulement comme paramètre. On profite, par ailleurs, de l'arbitraire des conditions aux limites en $\bar{x} = 0$ pour les choisir indépendantes de t :

$$u^{(0)}(0, \hat{x}, t) = u_*^{(0)}(\hat{x}), \qquad p^{(0)}(0, \hat{x}, t) = p_*^{(0)}(\hat{x}), \qquad \rho^{(0)}(0, \hat{x}, t) = \rho_*^{(0)}(\hat{x}),$$
$$\mathrm{T}^{(0)}(0, \hat{x}, t) = \mathrm{T}_*^{(0)}(\hat{x}).$$

Dans ces conditions, la solution du système d'ordre o est justement donnée par $u_*^{(0)}$, $p_*^{(0)}$, $\rho_*^{(0)}$ et $\mathrm{T}_*^{(0)}$, fonctions de $\hat{x}$ encore indéterminées mais qui doivent vérifier les conditions

$$u_*^{(0)}(0) = \mathrm{M}_0, \qquad p_*^{(0)}(0) = \gamma^{-1}, \qquad \rho_*^{(0)}(0) = 1, \qquad \mathrm{T}_*^{(0)}(0) = (\gamma - 1)^{-1}.$$

Ces fonctions sont déterminées en écrivant que le système d'ordre 1 ([3]) :

$$\left\{\begin{aligned}
&\rho^{(0)}\left(\frac{\partial u^{(1)}}{\partial t} + u^{(0)}\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \bar{x}}\right) + \frac{\partial p^{(1)}}{\partial \bar{x}} \\
&\quad = (\mathcal{M}_0 - u^{(0)})\cos 2(\bar{x} - \mathcal{M}_0 t) + \left[(\mathcal{M}_0 - u^{(0)}) - \rho^{(0)} u^{(0)}\frac{du^{(0)}}{d\hat{x}} - \frac{dp^{(0)}}{d\hat{x}}\right], \\
&\rho^{(0)}\left(\frac{\partial \mathrm{T}^{(1)}}{\partial t} + u^{(0)}\frac{\partial \mathrm{T}^{(1)}}{\partial \bar{x}}\right) + \rho^{(0)} u^{(0)}\left(\frac{\partial u^{(1)}}{\partial t} + u^{(0)}\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \bar{x}}\right) - \frac{\partial p^{(1)}}{\partial t} \\
&\quad = \mathcal{M}_0(\mathcal{M}_0 - u^{(0)})\cos 2(\bar{x} - \mathcal{M}_0 t) \\
&\qquad + \left[\mathcal{M}_0(\mathcal{M}_0 - u^{(0)}) - \rho^{(0)} u^{(0)}\frac{d\mathrm{T}^{(0)}}{d\hat{x}} - \rho^{(0)} u^{(0)2}\frac{du^{(0)}}{d\hat{x}}\right], \\
&\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} + u^{(0)}\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial \bar{x}} + \rho^{(0)}\frac{\partial u^{(1)}}{\partial \bar{x}} = \left[-u^{(0)}\frac{d\rho^{(0)}}{d\hat{x}} - \rho^{(0)}\frac{du^{(0)}}{d\hat{x}}\right], \\
&\gamma p^{(1)} - (\gamma - 1)(\rho^{(1)}\mathrm{T}^{(0)} + \rho^{(0)}\mathrm{T}^{(1)}) = 0.
\end{aligned}\right. \tag{2}$$

a une solution bornée. Il suffit pour cela d'annuler les termes entre crochets. La solution d'ordre o ainsi obtenue a déjà été donnée par V. B. Baranov ([4]) et par Th. Moulin ([5]), mais pour ces deux auteurs il s'agit d'une solution moyenne obtenue en remplaçant dans le système d'équations les termes périodiques par leur valeur moyenne.

4. Le système (2), qui définit les quantités d'ordre 1, est un système en $\bar{x}$ et t dans lequel $\hat{x}$ reste constant. On peut en ramener l'intégration à celle d'une seule équation du type

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \mathrm{A}(\hat{x}) \frac{\partial y}{\partial \bar{x}} = \cos 2 (\bar{x} - \mathfrak{M}_0 t),$$

où $\mathrm{A}(\hat{x})$ est une fonction connue. Cette équation a déjà été trouvée et étudiée en [1].

Là encore l'indétermination des conditions aux limites en $\bar{x} = 0$ permet de choisir ces dernières sous la forme

$$u^{(1)}(0, \hat{x}, t) = u_\star^{(1)}(\hat{x}), \qquad p^{(1)}(0, \hat{x}, t) = p_\star^{(1)}(\hat{x}), \qquad \rho^{(1)}(0, \hat{x}, t) = \rho_\star^{(1)}(\hat{x}),$$
$$\mathrm{T}^{(1)}(0, \hat{x}, t) = \mathrm{T}_\star^{(1)}(\hat{x}).$$

Les quantités $u_\star^{(1)}$, $p_\star^{(1)}$, $\rho_\star^{(1)}$ et $\mathrm{T}_\star^{(1)}$ sont des fonctions indéterminées de $\hat{x}$ vérifiant les conditions

$$u_\star^{(1)}(0) = p_\star^{(1)}(0) = \rho_\star^{(1)}(0) = \mathrm{T}_\star^{(1)}(0) = 0$$

et qu'on détermine en écrivant que la solution d'ordre 2 reste bornée. Le calcul montre que ces fonctions sont identiquement nulles.

5. On obtient ainsi pour le développement, au premier ordre inclus, de u par exemple, l'expression suivante :

$$\begin{aligned} u = u^{(0)} + \varepsilon \frac{u^{(0)}(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)})}{\mathrm{M}_0} \times \Bigg\{ & \frac{-\gamma(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)})}{2(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} - a^{(0)})(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} + a^{(0)})} \sin 2(\bar{x} - \mathfrak{M}_0 t) \\ & + \frac{a^{(0)} + (\gamma - 1)(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)})}{4a^{(0)}(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} - a^{(0)})} \sin 2\mathfrak{M}_0 \left(\frac{\bar{x}}{u^{(0)} + a^{(0)}} - t \right) \\ & + \frac{u^{(0)} - (\gamma - 1)(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)})}{4a^{(0)}(\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} + a^{(0)})} \sin 2\mathfrak{M}_0 \left(\frac{\bar{x}}{u^{(0)} - a^{(0)}} - t \right) \Bigg\}, \end{aligned}$$

où $u^{(0)}$, solution d'ordre 0, est la fonction de $\hat{x}$ précédemment déterminée [3], $a^{(0)}$ est la vitesse du son dans la même approximation.

On voit bien la signification physique et le rôle des deux variables $\bar{x}$ et $\hat{x}$. Dans le développement asymptotique de la solution le terme d'ordre 0 représente un écoulement moyen décrit par la variable $\hat{x}$, et le terme d'ordre 1 correspond à des oscillations autour de cet écoulement moyen; la variation spatiale de ces oscillations étant caractérisée par la variable $\bar{x}$, c'est-à-dire par x dans l'approximation considérée. Lorsque x croît, $u^{(0)}$ tend vers $\mathfrak{M}_0$ et l'amplitude des oscillations tend vers zéro. Précisons que cette analyse est valable tant que $\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} \gg \varepsilon$. Lorsque $\mathfrak{M}_0 - u^{(0)}$ devient de l'ordre de ε, une modification de cette étude est nécessaire.

Remarquons la possibilité d'existence d'un phénomène de résonance au voisinage de $\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} - a^{(0)} = 0$.

6. L'ensemble de cette étude s'applique également au convertisseur d'énergie à ondes progressives en admettant que $u^{(0)} > \mathfrak{M}_0$; la condition de résonance s'écrit alors $\mathfrak{M}_0 - u^{(0)} + a^{(0)} = 0$.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) R. Peyret et Th. Moulin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1810.

(2) J. Kevorkian, *The two variable expansion procedure for the approximate solution of certain non linear differential equation* (Summer Institute in Dyn. Astron., New Haven, 1962).

(3) On a supprimé les indices * de l'expression de la solution d'ordre zéro.

(4) V. B. Baranov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Tekh. Nauk, Mekh. Mash.*, n° 4, 1960, p. 14-18.

(5) Th. Moulin, *Contribution à l'étude des accélérateurs de plasma à ondes progressives* (*XIVe Congrès international d'Astronautique*, Paris, 1963).

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

HYDRAULIQUE. — *Influence d'une vallée latérale sur la propagation de l'onde de rupture d'un barrage.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro**, **Louis Castex** et **Serge Bacquié**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente (¹), nous avons étudié l'influence d'une singularité constituée par un élargissement de vallée. La jonction de la vallée principale avec un affluent peut avoir également des conséquences sur les caractéristiques de l'écoulement. Le raccordement des deux vallées est réalisé avec deux types de rayon de courbure conduisant aux confluents nᵒˢ 1 et 2 (*fig.* 1).

Deux valeurs de l'angle de confluent ont été choisies : l'une sensiblement normale, $\alpha = 75^\circ$; l'autre favorable, $\alpha = 180^\circ$.

La vallée latérale est schématisée par un canal à section trapézoïdale de pente variable (celle-ci a été prise égale, dans les expériences à 1, 2 et 3 %). Pour permettre de définir le rôle des paramètres essentiels, chaque série d'expériences comportait 18 essais élémentaires (trois valeurs de la retenue avec ou sans débit initial, trois valeurs de la pente de la vallée).

L'onde de submersion, après avoir poursuivi pendant quelques instants son chemin dans la vallée principale, remonte dans le confluent n° 1. Elle provoque d'ailleurs des érosions très importantes sur les rives. Il semble néanmoins que l'influence de ce type de raccordement soit peu important. Au contraire, dès les premières minutes, la presque totalité de l'onde s'engouffre sous l'effet de la vitesse dans l'affluent n° 2.

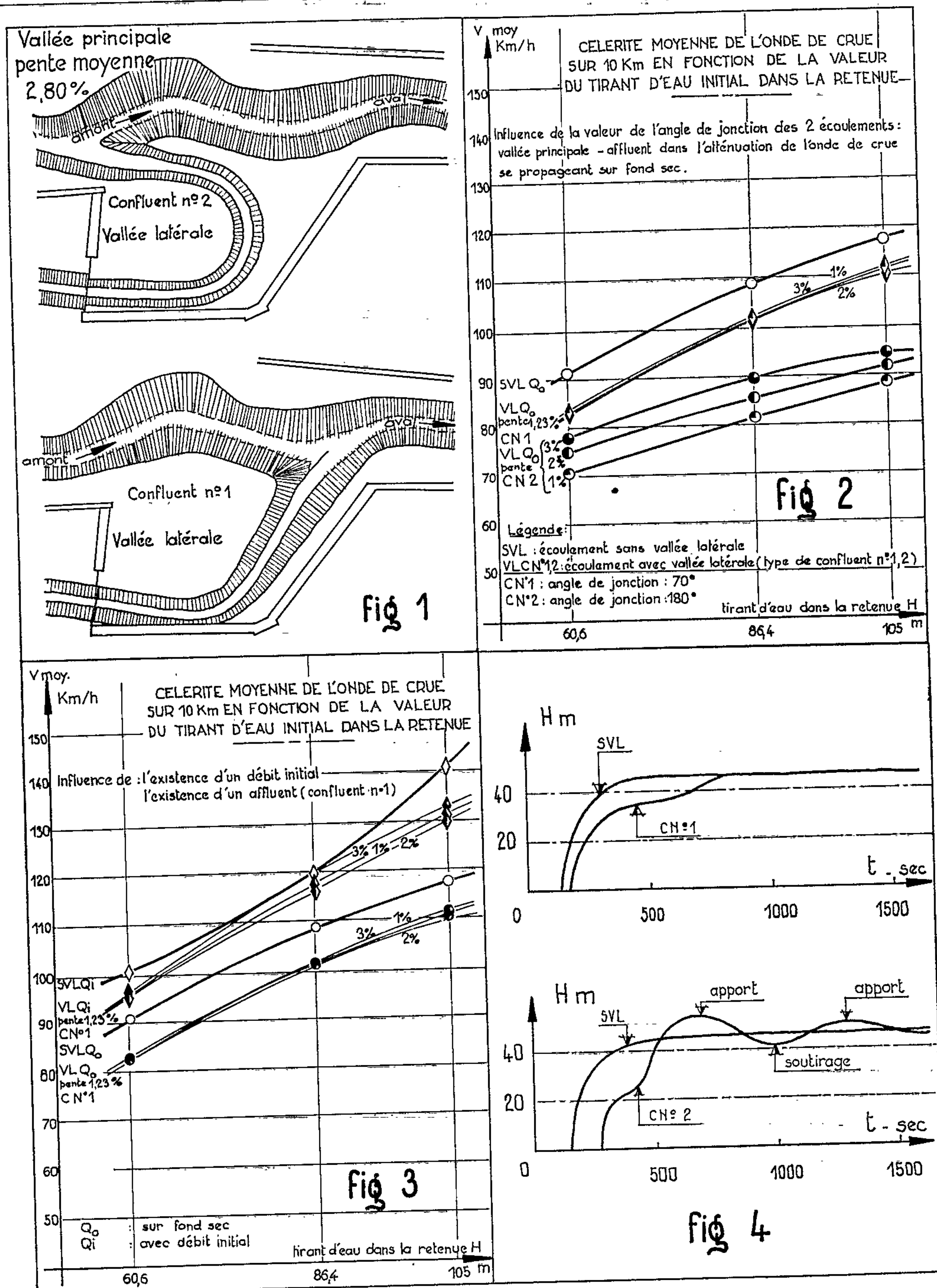
Un certain mouvement de balancement se produit et provoque des formations successives de nouvelles ondes à front raide. Ces mouvements sont très importants car ils conduisent à un débit d'apport de la vallée latérale pendant une descente et à un soutirage de la vallée principale pendant une remontée. Les mesures de la célérité permettent de se rendre compte de l'influence des divers facteurs. L'examen des figures 2 et 3 permet de faire les remarques ci-après :

— l'affluent dans tous les cas apporte une diminution de la célérité;

— cette diminution est d'autant plus importante que l'angle de jonction est élevé;

— un débit initial joue un rôle néfaste sur l'atténuation due à la présence de l'affluent.

En ce qui concerne le tirant d'eau, on notera en premier lieu que l'onde demeure toujours « à front raide ». Les oscillations de débit qui se produisent en suivant les mouvements dans la vallée latérale permettent d'expliquer l'atténuation de hauteur lors d'un soutirage et l'augmentation de cette valeur lors des apports de débit.



Ces variations ne sont cependant que momentanées et les courbes de variation de hauteur d'eau montrent qu'on retrouve assez rapidement la valeur qui existait sans vallée latérale.

La figure 4 fournit un exemple de ces résultats.

Enfin, l'existence d'un affluent n'a que peu d'influence sur la hauteur d'eau dans la vallée principale en aval du confluent.

Ces résultats montrent que, si l'on pensait attendre de la présence d'une vallée latérale, un amortissement sensible du tirant d'eau, il n'en est parfois rien, bien au contraire. On peut introduire, après une diminution passagère, une surélévation qui peut être très appréciable. En outre, les érosions peuvent être importantes et aggraver le phénomène de destruction de l'onde de submersion.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 726.

PHOTOÉLASTICITÉ. — *Sur une application du laser à la détermination des tensions intérieures variables en fonction du temps.* Note (*) de MM. **Henri Haenggi** et **Walter Schumann**, présentée par M. Maurice Roy.

On montre l'avantage d'employer en photoélasticité un laser plutôt qu'une lampe spectrale ordinaire, lorsqu'on détermine des tensions intérieures variables en fonction du temps à l'aide d'une méthode interférométrique. Grâce au fait que le laser est une source lumineuse intense et bien monochromatique, il est possible d'étudier des tensions rapidement variables.

Depuis un certain nombre d'années, on cherche à déterminer par la photoélasticité des tensions intérieures variant rapidement en fonction du temps, comme celles produites par exemple par une onde élastique se propageant dans un corps solide. Considérons le cas de l'élasticité bidimensionnelle (lame mince). A côté de la méthode où des prises de vues à cadence rapide sont utilisées pour enregistrer les isochromes, on peut déterminer à l'aide d'une cellule photoélectrique et d'un oscilloscope, en un certain nombre de points isolés du modèle, les variations d'intensité en fonction du temps d'un rayon lumineux le traversant [*voir* par exemple (1), (2)].

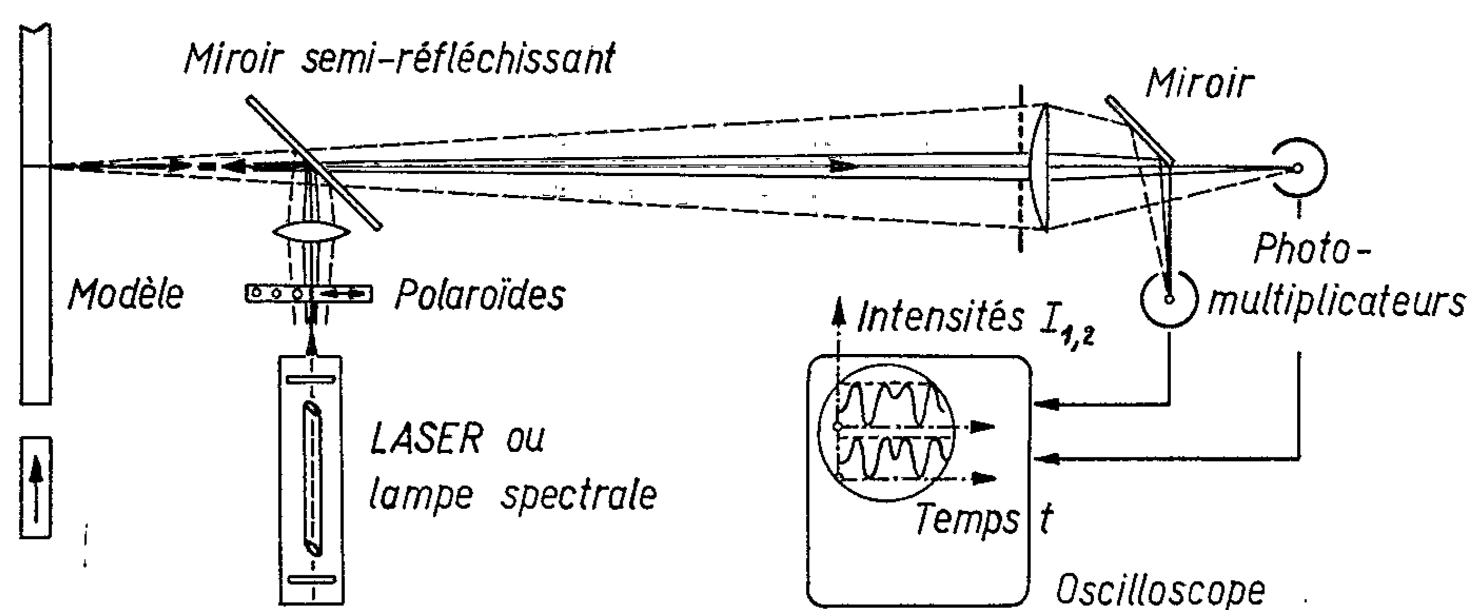


Fig. 1.

En général, on se contente de mesurer la variation relative de marche des deux composantes d'un rayon polarisé traversant le modèle, et l'on en déduit la différence des tensions principales σ_1, σ_2 par la loi de Wertheim. La détermination des tensions elles-mêmes peut être faite par différentes méthodes, entre autres par la mesure des variations absolues de marche de rayons lumineux, en employant le phénomène des interférences.

En particulier, dans la méthode proposée par Ch. Fabry (3) et examinée en détail par H. Favre (4), méthode qui a l'avantage d'utiliser des effets optiques relativement grands, ces interférences sont produites par les réflexions du rayon sur les deux faces du modèle. Son principe est le suivant (*fig.* 1) : Un rayon monochromatique et polarisé, provenant par

exemple d'une lampe spectrale, est dévié par un miroir semi-réfléchissant et arrive sur le modèle perpendiculairement à ses faces, qui doivent être quasi parallèles et bien transparentes. L'intensité résultante des rayons réfléchis par celles-ci est une fonction du coefficient de réflexion β, de la longueur d'onde λ et du chemin optique ne, n désignant l'indice de réfraction, e l'épaisseur de la lame. Considérons le cas important d'un état de tensions variable en fonction du temps t, et où, en un certain nombre de points, les directions des tensions principales sont constantes. Supposons que la direction de vibration du rayon incident soit parallèle à σ_1 en un tel point. L'indice de réfraction et l'épaisseur y sont des fonctions du temps que nous désignerons par $n_1(t)$ et $e'(t)$. Introduisons en outre la grandeur, évaluée en longueurs d'onde :

$$\vartheta_1(t) = \frac{2}{\lambda}(ne - n_1 e'),$$

qui est la variation produite par les tensions, du chemin optique d'un rayon parcourant deux fois l'épaisseur du modèle (ne désigne ici l'épaisseur optique lorsque les tensions sont nulles). On peut alors montrer que l'intensité lumineuse résultante des rayons réfléchis est (³) :

$$\text{(1)} \qquad I_1(t) = 2\beta\left[1 - \cos\left(\frac{4\pi ne}{\lambda} - 2\pi\vartheta_1\right)\right].$$

Une relation analogue existe entre $I_2(t)$ et $\vartheta_2(t)$, l'indice 2 se rapportant à σ_2. Les fonctions $I_1(t)$ et $I_2(t)$ varient entre 0 et 4β. Les courbes qui les représentent oscillent donc entre deux droites parallèles.

D'autre part les variations ϑ_1, ϑ_2 et les tensions σ_1, σ_2 doivent satisfaire au système fondamental (⁴) :

$$\text{(2)} \qquad \begin{cases} \vartheta_1 = e(a^\star\sigma_1 + b^\star\sigma_2), \\ \vartheta_2 = e(b^\star\sigma_1 + a^\star\sigma_2), \end{cases}$$

où $a^\star$ et $b^\star$ sont des constantes.

Le système formé par les deux relations telles que (1) et les équations (2) montre que l'enregistrement simultané des fonctions $I_1(t)$, $I_2(t)$ permet de déterminer $\sigma_1(t)$, $\sigma_2(t)$ [pour un exposé détaillé de la méthode, *voir* (⁵)]. Le rayon incident est divisé par une paire de polaroïdes en deux parties, vibrant perpendiculairement entre elles. Les rayons réfléchis par le modèle aboutissent séparément à deux photomultiplicateurs (*fig.* 1), et les signaux électriques correspondants sont enregistrés par un oscilloscope à deux rayons. Nous n'examinerons ici que la qualité de différents oscillogrammes $I_2(t)$, engendrés par des ondes longitudinales, produites, dans une barre d'allite de 4,10 m de longueur, par un choc à l'une de ses extrémités.

La principale difficulté rencontrée a été l'élimination du bruit de fond, qui se superpose en général au signal. Ce bruit est intense, si l'on utilise

une lampe spectrale ordinaire (*fig.* 2*a*). Pour une intensité lumineuse déterminée, on pourrait le diminuer relativement au signal en augmentant la résistance à la sortie du photomultiplicateur, mais on éliminerait alors les hautes fréquences et l'on serait ainsi limité à des essais quasi statiques. Si l'on veut tenir compte de ces hautes fréquences, qui jouent un rôle prépondérant dans les phénomènes rapidement variables, la résistance en question doit être petite et il est alors indiqué, pour éliminer le bruit, d'augmenter l'intensité enregistrée. En effet, d'après la loi de Schottky

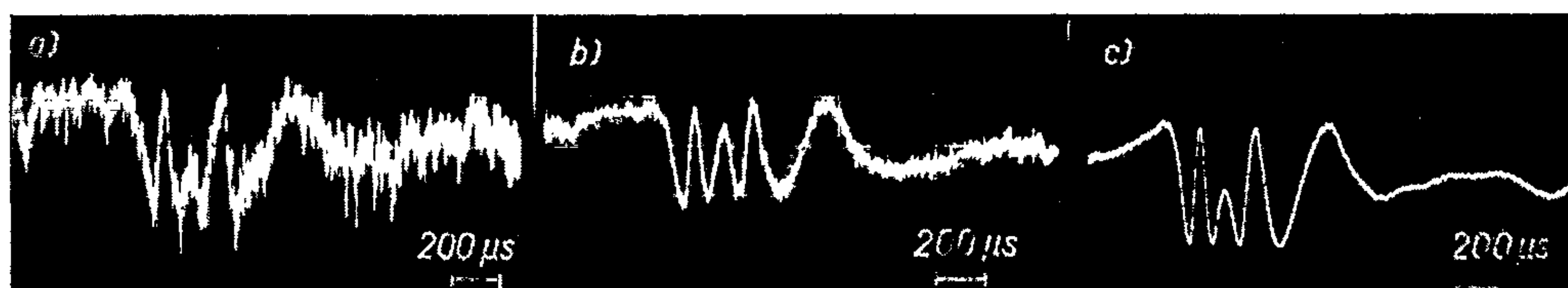


Fig. 2.

[*voir* par exemple ([6])], ce bruit n'est proportionnel qu'à la racine carrée de l'intensité. La figure 2*b* montre l'enregistrement d'une onde analogue, où nous n'avons plus utilisé un mince faisceau lumineux, mais un faisceau conique plus large (*voir* les lignes à traits interrompus de la figure 1). Certaines parties de ce faisceau, qui est formé par des interférences non localisées, ont été éliminées par un diaphragme constitué par des anneaux circulaires opaques ([5]). Le bruit que révèle cet oscillogramme étant tout

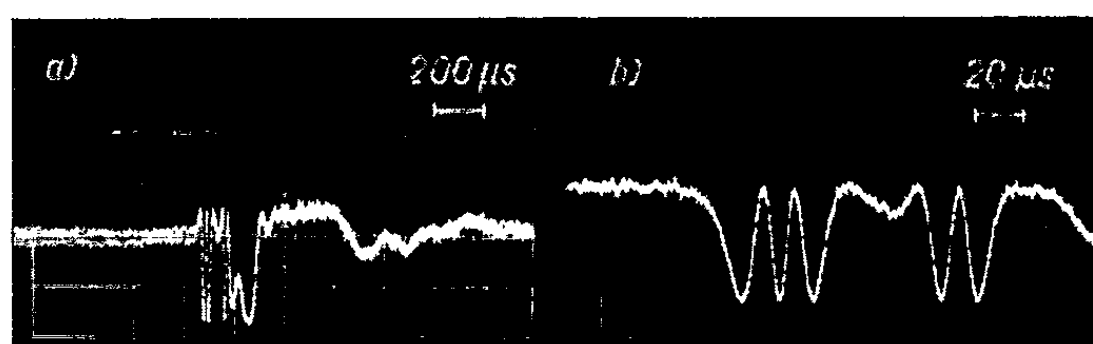


Fig. 3.

juste acceptable pour permettre de déterminer convenablement les tensions intérieures, nous sommes donc ici à la limite. Mais on peut remplacer la lampe ordinaire par un *laser* [([7]), ([8])], qui est une source lumineuse très intense et bien monochromatique. Cet appareil, découvert récemment, permet d'éliminer pratiquement l'influence du bruit, même si l'on se restreint de nouveau à un mince faisceau axial (*fig.* 2*c*). Grâce à cette élimination, nous avons pu réduire la résistance au dixième de sa valeur primitive, et ainsi tenir compte de plus hautes fréquences. La figure 3*a* montre l'oscillogramme d'une autre onde, accusant un front plus raide. La figure 3*b* se rapporte à une onde analogue, mais avec une plus grande

échelle du temps. La vitesse de propagation des ondes longitudinales dans l'allite étant d'environ 1500 m/s, on voit que la longueur du front de cette onde est de 10 cm environ.

Le laser permet donc d'une part d'augmenter le rapport signal/bruit, et d'autre part d'étudier, dans le cadre de la méthode utilisée, des phénomènes plus rapides que ceux examinés précédemment.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) H. SCHWIEGER, *Ann. Phys.*, 16, nos 3-4, 1955, p. 119-133.
(2) G. W. BROWN et D. R. SELWAY, *Exper. Mech.*, 4, no 3, 1964, p. 57-63.
(3) CH. FABRY, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 457.
(4) H. FAVRE, *Ing. Archiv.*, 28, no 1, 1959, p. 39-52.
(5) W. SCHUMANN et H. HAENGGI, *Forsch. Ing. Wes.*, 30, no 3, 1964, p. 78-85.
(6) A. VAN DER ZIEL, *Noise*, New York, Prentice Hall Inc., 1954.
(7) B. A. LENGYEL, *Lasers*, New York, J. Wiley and Sons, Inc., 1962.

(8) Les essais qualitatifs décrits ont été faits avec un appareil He-Ne-laser, type Perkin-Elmer, mis à la disposition du Laboratoire de Photoélasticité de l'E. P. F. par l'Institut de Physique appliquée de l'Université de Berne, puis avec un He-Ne-laser, qui fut prêté au laboratoire par la Maison Elliott, à Zurich. L'objet de la présente Note fait partie d'une étude subventionnée par le Fonds National Suisse de la Recherche scientifique.

(*École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Identification d'une nouvelle transition de* OH *dans le spectre d'une grande tache solaire.* Note (*) de M. **Pascal Sotirovski**, présentée par M. André Lallemand.

Au cours de ce travail préliminaire, nous identifions les raies du spectre d'une grande tache susceptibles d'être attribuées à la transition $B^2\Sigma^+ \leftarrow A^2\Sigma^+$ du radical OH.

Données d'observation. — Les observations solaires ont été effectuées à l'Observatoire du Pic du Midi le 22 juin 1959, à l'aide du spectrographe de 9 m installé dans cette station par le Service Solaire de l'Observatoire de Meudon, et dont la description a été donnée par ailleurs ([1]). Dans le second ordre où il a été utilisé, le réseau de Bauch et Lomb à 600 traits/mm fournit une dispersion de 1,2 mm/Å.

La tache photographiée se trouvait ce jour-là près du centre du disque et son aire était de l'ordre de 800.10^{-6} du disque solaire.

Pour faciliter la distinction entre raies moléculaires et atomiques grâce à l'effet Zeeman, deux spectres ont été obtenus, dont l'un à travers un analyseur de polarisation circulaire (grille de Hale-Nicholson).

En laboratoire, le système $B^2\Sigma^+ \leftarrow A^2\Sigma^+$ de OH a été découvert par Schüler et Woeldike ([2]), étudié par Schüler, Reinebeck et Michel ([3]), Benoist ([4]), Barrow ([5]) et, plus récemment, par Félenbok ([6]).

C'est à ce dernier auteur que nous avons emprunté les nombres d'onde de la bande de vibration (0,8), choisie parmi les plus intenses pour faire l'objet de notre étude. Félenbok utilisait la décharge entre une électrode de tungstène et une électrode d'aluminium immergée dans l'eau distillée. Le spectrographe dont il disposait lui permettait d'obtenir une dispersion de 0,4 mm/Å et des longueurs d'onde avec une précision satisfaisante pour le but que nous nous proposions.

Méthode d'identification. — Nous avons admis la coïncidence de la raie solaire à identifier avec la raie de OH obtenue au laboratoire quand l'écart en longueur d'onde ne dépasse pas quelques centièmes d'angström (moins de 5/100 généralement). C'est là un ordre de grandeur raisonnable, compte tenu de la précision des mesures dont nous disposions.

Indépendamment de la considération du nombre relatif de coïncidences relevées, plusieurs tests ont été utilisés à titre de contrôle.

Tout d'abord, par le rapprochement des spectres obtenus avec et sans analyseur, il a été possible d'éviter des erreurs en nous assurant que deux raies voisines existent réellement et qu'il ne s'agit pas d'un dédoublement dû à l'effet Zeeman; mais cet examen est difficile pour les raies faibles, l'effet étant alors peu sensible. Un contrôle plus sûr résulte du

fait que l'intensité des raies d'une bande de vibration varie d'une façon régulière — liée d'ailleurs à la température — avec le nombre quantique K. Enfin, dans le cas particulier de la transition électronique qui nous intéresse, les raies se présentent sous l'aspect de doublets dont la séparation $\Delta\nu$ varie linéairement avec K : il était donc utile de comparer de ce point de vue le spectre solaire au spectre de laboratoire.

Résultats obtenus. — 48 raies de la bande de vibration (0,8) ont été étudiées, dont 22 appartiennent aux branches R et 26 aux branches P; 37 d'entre elles nous paraissent exister dans le spectre de la tache. Pour cinq raies, la présence aux mêmes longueurs d'onde de raies atomiques intenses interdit toute conclusion; de plus, six autres raies doivent être considérées comme douteuses par suite de l'existence de « blend » ou d'une intensité anormale.

La mesure des écarts en nombres d'onde des composantes des branches P et R, nous a conduit à une relation linéaire avec K, sensiblement aussi bonne que celle obtenue à partir des valeurs numériques de Félenbok.

Enfin, les courbes d'intensités des raies, tracées pour les quatre branches R_1, R_2, P_1 et P_2, font apparaître une variation régulière quand le nombre quantique augmente.

Il semble donc permis de conclure à la présence très probable dans le spectre de la tache considérée des raies dues à la transition électronique $B^2\Sigma^+ \leftarrow A^2\Sigma^+$ du radical OH. Il sera utile de confirmer ces résultats par l'étude ultérieure de plusieurs autres bandes appartenant à cette même transition.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) *Ann. Astrophys.*, 20, 1957, p. 209.
(2) *Physik. Z.*, 44, 1943, p. 335.
(3) *Z. Naturforsch.*, 9 *a*, 1954, p. 279.
(4) *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 363.
(5) *Ark. Fysik*, 11, 1957, p. 281.
(6) Éd. C. N. R. S., *Thèse*, 1963.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Sur le tenseur énergie-impulsion approché de Taub.* Note (*) de M. **Silvano Bonazzola**, transmise par M. André Lichnerowicz.

On effectue le calcul exact de l'énergie totale (énergie gravitationnelle plus énergie matérielle) d'une masse à symétrie sphérique en employant le tenseur approché de l'énergie-impulsion de Taub. La méthode appliquée permet de calculer la valeur exacte de la différence entre l'énergie totale d'un système matériel et l'énergie d'un état de vide convenablement défini, à la valeur de l'énergie duquel on attribue la valeur zéro.

On considère une variété V_4 douée d'une métrique

$$ds^2 = c^2 g_{44}\, dt^2 + g_{11}\, dr^2 + r^2 (d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2), \tag{1}$$

où

$$g_{11} = \frac{1}{1 - \dfrac{af(r, t, \alpha)}{r}}; \qquad \sqrt{-g_{44} g_{11}} = 1 + \beta(r, t, \alpha),$$

où $a = 2m\varkappa$ est une constante ($\varkappa$ est la constante gravitationnelle; m, a les dimensions d'une masse), $f(\alpha, r, t)$ est une fonction de r, t dépendant d'un paramètre α de classe C^3 par morceaux et jouissant des propriétés suivantes [1] :

$$\lim_{t \to \infty} f(\alpha, r, t) = 1; \qquad \lim_{t \to \infty} f(\alpha, r, t) = 0; \tag{2a}$$

$$\lim_{r \to \infty} \frac{\partial^{n+m} f(\alpha, r, t)}{\partial r^n\, \partial t^m} = O\left(\frac{1}{r^n}\right) \qquad (m + n \leq 3); \tag{2b}$$

$$\lim_{t \to \infty} \frac{\partial^{n+m} f(\alpha, r, t)}{\partial r^n\, \partial t^m} = O \qquad (m + n \leq 3); \tag{2c}$$

$$f(0, r, t) = 1; \qquad f(\alpha, 0, r) = 1; \tag{2d}$$

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{\partial^{n+m}}{\partial r^n\, \partial t^m} = O(\alpha^m) \tag{2e}$$

et, en outre :

$$\partial_r \beta = \partial t\, g_{11}; \qquad \lim_{\alpha \to 0} \beta(r, t, \alpha) = O(\alpha). \tag{3}$$

Comme on le voit, à cause de la condition (3 *a*) on est dans le cas d'une métrique de J. Hély [2] qui représente une solution interne des équations d'Einstein où le tenseur énergétique $T^{\alpha\beta}$ peut être partagé en la somme de trois termes, interprétable respectivement comme un tenseur électromagnétique ordinaire et un terme de pression. Les conditions asymptotiques [2] permettent d'interpréter le ds^2 [2] comme étant le produit par une masse à symétrie sphérique qui se transforme totalement au bout d'un temps infini, en radiation électromagnétique, α étant le paramètre qui détermine la vitesse de la transformation. [Pour $\alpha = 0$ à cause de (2) et (3), (1) se réduit au ds^2 statique de Schwarschild.]

A partir de la métrique (1), fonction du point x de la variété V_4 sur laquelle est définie la métrique (1) et fonction du paramètre $\varkappa$ interprétable comme constante gravitationnelle, on construit le tenseur d'énergie-impulsion de Taub [3] dont l'expression générale est donnée par [4]

$$(4)\quad t^{\mu\nu} = \frac{1}{2\varkappa}\overset{M}{g}{}^{\mu\alpha}\overset{M}{g}{}^{\nu\beta}\Big[\overset{M}{\nabla}_\alpha h_{\rho\sigma}\nabla_\beta h^{\rho\sigma} - \overset{M}{\nabla}_\rho h_{\alpha\sigma}\overset{M}{\nabla}_\beta h^{\rho\sigma} - \overset{M}{\nabla}_\alpha h_{\rho\sigma}\overset{M}{\nabla}{}^\rho h^\sigma_\beta + \overset{M}{\nabla}_\rho h_{\alpha\sigma}\overset{M}{\nabla}{}^\rho h^\sigma_\beta - \frac{1}{4}\overset{M}{\nabla}_\rho h_{\sigma\tau}\overset{M}{\nabla}{}^\rho h^{\sigma\tau}\overset{M}{g}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\overset{M}{\nabla}_\sigma h_{\rho\tau}\overset{M}{\nabla}{}^\rho h^{\tau\sigma}\overset{M}{g}_{\alpha\beta} - \frac{1}{4}\overset{M}{\nabla}_\alpha h\overset{M}{\nabla}_\beta h + \frac{1}{8}g_{\alpha\beta}\overset{M}{\nabla}_\rho h\nabla^\rho h + \frac{1}{2}hG^{(1)}_{\alpha\beta}\Big],$$

où

$$\overset{M}{g}_{\alpha\beta}(\varkappa) = [g_{\alpha\beta}(x;\varkappa)]_{\varkappa=0};\qquad h_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - \overset{M}{g}_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\overset{M}{g}_{\alpha\beta}\overset{M}{g}_{\gamma\delta}h^{\gamma\delta}$$

$$\overset{M}{\nabla}_\alpha A^\beta = \partial_\alpha A^\beta + \left[\begin{Bmatrix}\beta\\ \gamma\alpha\end{Bmatrix}\right]_{\varkappa=0}A^\gamma;\qquad h = g_{\alpha\beta}h^{\alpha\beta}$$

et où $G^{(1)}_{\alpha\beta}$ est le tenseur d'Einstein calculé en première approximation.

Au sens de Taub le tenseur $t^{\alpha\beta}$ est un tenseur approché seulement si $h^{\alpha\beta}$ peuvent être considérés comme infiniment petits du premier ordre. En conséquence, un tenseur énergie-impulsion gravitationnelle exact $\tau^{\alpha\beta}$ construit avec la métrique (1) devra tendre asymptotiquement vers le tenseur de Taub pour r tendant vers l'infini. On peut alors constater que, à l'approximation envisagée, on a

$$\overset{M}{\nabla}_\alpha(t^{\alpha\beta} + G^{\alpha\beta}) = 0.$$

On considère alors l'équation suivante :

$$(5)\qquad \int_c \overset{M}{\nabla}_\alpha(S^{\alpha 4})\sqrt{-g}\,d_4x;\qquad S^{\alpha 4} = t^{\alpha 4} + G^{\alpha 4},$$

où l'intégrale est faite dans un 4-cylindre C de V_4 qui a comme bases les 3-hypersurfaces temporelles Σ_1, Σ_2 d'équation respectivement $x^4 = 0$; $x^4 = \tau$ orthogonales à la congruence normale Γ définie par le champ de vecteurs unitaires

$$(6)\qquad u^4 = \frac{-1}{\sqrt{-g_{44}}};\qquad u^i = 0;\qquad u_4 = \sqrt{-g_{44}};\qquad u_i = \frac{g_{4i}}{\sqrt{-g_{44}}}$$

et comme surface latérale la 3-hypersurface latérale spatiale Γ ayant pour génératrices les lignes de la congruence Γ. (La congruence Γ définit le système de référence.)

L'équation (5) peut être transformée de la façon suivante :

$$(7)\qquad \int_c \overset{M}{\nabla}_\alpha S^{\alpha 4}\Psi\sqrt{-g^M}\,d_4x = 0,\qquad \text{où}\quad \Psi = \frac{\sqrt{-g_{44}}}{\sqrt{-\overset{M}{g}_{44}}};$$

d'où

$$0 = \int_c \overset{M}{\nabla}_\alpha S^{\alpha 4}\Psi\sqrt{-g^M}\,d_4x = \int_c \partial_\alpha(S^{\alpha 4}\sqrt{-g^M})\Psi\,d_4x + \int_c \Psi\begin{Bmatrix}\overset{M}{4}\\ \alpha\beta\end{Bmatrix}S^{\alpha\beta}\sqrt{-g^M}\,d_4x,$$

mais pour la métrique (1) on a $\left\{\begin{smallmatrix} M \\ 4 \\ \alpha\beta \end{smallmatrix}\right\} = 0$. On peut alors écrire

(8) $$\int_c \overset{M}{\nabla}_\alpha S^{\alpha 4} \Psi \sqrt{-g^M}\, d_4 x \equiv \int_c \partial_\alpha (S^{\alpha 4} \sqrt{-g^M}\, \Psi)\, d_4 x - \int_c S^{\alpha 4} \partial_\alpha \Psi \sqrt{-g^M}\, d_4 x = 0.$$

La première intégrale du second membre devient, à cause du théorème de Stokes :

(9) $$\int_{\Sigma_1} - S^{44} u_4 \Psi \sqrt{\gamma^M}\, d_3 x + \int_{\Sigma_2} S^{44} u_4 \Psi \sqrt{\gamma^M}\, d_3 x - \int_\Gamma S^{\alpha 4} \eta_\alpha\, d\Gamma^M = 0,$$

où $\sqrt{\gamma^M} = \sqrt{\| \overset{M}{g}_{ik} \|}$; η_α est le verseur normal à la 3-surface latérale Γ du cylindre C et $d\Gamma^M$ est l'élément de volume de Γ quand $\varkappa$ est égal à zéro ($d\Gamma^M = [d\Gamma]_\varkappa = 0$). La quantité $S^{4\alpha} \partial_\alpha \Psi$ sous le signe d'intégrale dans le second membre de (8) à cause de (1), (2) est une quantité $O^4(\alpha^2)$.

La première et la seconde intégrale de (9), en remarquant que pour la métrique (1) on a

$$\Psi \equiv \frac{\sqrt{-g^R}}{\sqrt{-g^M}} = \sqrt{-g_{44}}\sqrt{g_{11}}; \qquad \sqrt{\gamma^R} = \sqrt{g_{11}}\sqrt{\gamma^M}; \qquad \sqrt{g_{44}} = u_4,$$

peuvent s'écrire

(10) $$\int_{\Sigma_1} - S^{44} (u_4)^2\, d\Sigma_1 + \int_{\Sigma_2} S^{44} (u_4)^2 = \int_{\Sigma_1} - S^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta\, d\Sigma_1 + \int_{\Sigma_2} S^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta\, d\Sigma_2.$$

En définitive, comme pour la surface Γ d'équation $r = \text{Cte}$,

$$\eta_1 = \sqrt{g_{11}}; \qquad \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = 0; \qquad d\Gamma^M = r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dx^4,$$

l'équation (9) devient

(11) $$0 = -\int_{\Sigma_1} S^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta\, d\Sigma_1 + \int_{\Sigma_2} S^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta\, d\Sigma_2 + \int_\Gamma S^{41} \sqrt{g_{11}}\, r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dx^4.$$

On voit alors que si l'on effectue l'intégration dans le volume C, et si l'on fait tendre vers zéro, l'intégrale du second membre devient nulle. Si, l'intégration effectuée, on fait tendre r vers l'infini, la troisième intégrale devient équivalente à l'intégrale

$$\int_\Gamma S^{\alpha\beta} u_\alpha \eta_\beta\, d\Gamma,$$

d'où

$$\lim_{r \to \infty} \left[-\int_{\Sigma_1} S^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta\, d\Sigma_1 + \int_{\Sigma_2} S^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta = \int_\Gamma S^{\alpha\beta} u_\alpha \eta_\beta\, d\Gamma \right].$$

On obtient une relation invariante et valable dans n'importe quel système de coordonnées, en ayant préalablement fixé le système de référence.

On suppose connaître maintenant le tenseur énergie-impulsion exact $\tau^{\alpha\beta}$ avec lequel il soit possible d'obtenir une loi de conservation du genre (12). Pour un tel tenseur les premiers membres de (12) donnent la valeur exacte de la différence ΔE de l'énergie totale entre les instants $t = 0$ (équation de l'hypersurface Σ_1) et $t = \tau$. La troisième intégrale représente le flux exact de l'énergie gravitationnelle et matérielle et permet de calculer ΔE. A cause de ce qui a été dit antérieurement pour r tendant vers l'infini, le tenseur approché $S^{\alpha\beta}$ tend vers le tenseur exact $\tau^{\alpha\beta}$ et le second membre de l'équation (12) permet de calculer la valeur exacte de ΔE. En faisant le calcul de l'intégrale du second membre de (12) pour la métrique (1) on obtient (pour $\tau \to \infty$) :

$$\Delta E = \int_{x^4=0}^{x^4=\infty} dx^4 \int_{r=\mathrm{Cte}} a\,\partial_4 f\, d\theta \sin\theta\, d\varphi + \int_{\Gamma} O\left(\frac{1}{r^3}\right) d\Gamma = \frac{8\pi m}{\varkappa} = MC^2$$

et si l'on pose l'énergie gravitationnelle de l'état de vide égale au zéro, on obtient pour l'énergie totale du système

$$E = MC^2.$$

(*) Séance du 24 août 1964.

(1) De telles conditions peuvent être satisfaites en posant par exemple

$$g_{11} = \frac{1}{1 - a e^{-\frac{\alpha}{r}t}}; \qquad \text{d'où} \qquad \beta = -\frac{a\alpha e^{-\frac{\alpha}{r}t}}{r - a e^{-\frac{\alpha}{r}t}} + O(\alpha^2).$$

(2) J. Hély, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4149.

(3) Taub, *J. Math. Phys.*, 2, n° 6, 1961.

(4) Les indices grecs prennent les valeurs 1, 2, 3, 4; les indices latins prennent les valeurs 1, 2, 3.

(*Instituto Matematico, Roma.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Éléments d'une théorie locale du champ gravitationnel.* Note (*) de M. **Joseph Katz**, présentée par M. André Lichnerowicz.

En choisissant les repères locaux de la variété espace-temps équivalents dans le groupe des rotations affines (ou euclidiennes), la théorie relativiste du champ gravitationnel s'exprime sous une forme « locale », formellement analogue à la théorie de Yang et Mills.

Données. — (a) Une variété différentiable à n dimensions V_n. (b) En chaque point x de V_n, un repère R^x de l'espace tangent T_x, de composantes $\vec{e}_\alpha(\alpha, \beta, \gamma, \ldots = 1, 2, \ldots, n)$.

Hypothèses. — (a) L'espace T_x admet le groupe fondamental des transformations affines G_m; $m = n + n^2$. (b) Tous les repères d'un même voisinage sont homologues dans G_m. Cartan [1] appelle cela des repères adaptés au groupe de l'espace.

Soit $\vec{m}$ un vecteur de T_x. Pour une transformation infinitésimale (T. I.) de G_m, les variations élémentaires du vecteur $(d\vec{m})$ et des composantes du repère $(d\vec{e}_\alpha)$, évaluées dans R^x, ont la forme suivante :

$$(1) \qquad d\vec{m} = \omega^\alpha \vec{e}_\alpha, \qquad d\vec{e}_\beta = \omega^\alpha_\beta \vec{e}_\alpha,$$

où ω^α, ω^α_β sont des formes différentielles linéaires et homogènes, indépendantes les unes des autres et fonctions des $n + n^2$ arguments arbitraires de G_m. Les T. I. correspondent aux rotations affines « locales » (en restant au point x), aux déplacements élémentaires sur V_n [hypothèse (b)] ou plus généralement aux deux opérations à la fois. Les transformations de G_m sont en tout cas dissociées des changements de coordonnées $x^\mu(\mu, \nu, \rho, \ldots = 0, 1, 2, \ldots, n-1)$. Ainsi les ω ont généralement la forme que voici :

$$(2) \qquad \omega^\alpha = \xi^\alpha + \gamma^\alpha_\mu dx^\mu, \qquad \omega^\alpha_\beta = \xi^\alpha_\beta + \gamma^\alpha_{\beta\mu} dx^\mu.$$

Les ξ^α, ξ^α_β sont les composantes d'une T. I. locale et γ^α_μ, $\gamma^\alpha_{\beta\mu}$ sont les coefficients de la connexion. Si $\delta\vec{m}$, $\delta\vec{e}_\alpha$ sont les T.I. associées aux rotations affines locales, il faut nécessairement que $\delta\delta\vec{m} = 0$, $\delta\delta\vec{e}_\alpha = 0$. Il en résulte que

$$(3) \qquad \delta\xi^\alpha = \xi^\gamma \wedge \xi^\alpha_\gamma, \qquad \delta\xi^\alpha_\beta = \xi^\gamma_\beta \wedge \xi^\alpha_\gamma.$$

En tenant compte de la relation $d = \delta + dx^\mu \wedge \partial_\mu$ (où ∂_μ est le symbole de la dérivée par rapport à x^μ) ainsi que des relations (2), on constate aisément que les différentielles extérieures des ω ont la forme suivante :

$$(4) \qquad d\omega^\alpha = \omega^\gamma \wedge \omega^\alpha_\gamma + \varpi^\alpha_\mu \wedge dx^\mu, \qquad d\omega^\alpha_\beta = \omega^\gamma_\beta \wedge \omega^\alpha_\gamma + \varpi^\alpha_{\beta\mu} \wedge dx^\mu.$$

Les ϖ sont des formes que nous allons évaluer. Notons à cet effet que les T. I. associées aux déplacements sur V_n appartiennent à G_m. Dans ces conditions, les formules (4) restent vraies si l'on annule les ξ dans les ω donnés en (2). De là résulte la valeur des ϖ :

$$\varpi^{\alpha}_{\mu} = \frac{1}{2}\{(\partial_\nu \gamma^{\alpha}_{\mu} + \gamma^{\gamma}_{\mu}\gamma^{\alpha}_{\gamma\nu}) - (\partial_\mu \gamma^{\alpha}_{\nu} + \gamma^{\gamma}_{\nu}\gamma^{\alpha}_{\gamma\mu})\}\,dx^\nu \equiv S^{\alpha}_{\mu\nu}\,dx^\nu, \tag{5}$$

$$\varpi^{\alpha}_{\beta\mu} = \frac{1}{2}\{(\partial_\nu \gamma^{\alpha}_{\beta\mu} + \gamma^{\gamma}_{\beta\mu}\gamma^{\alpha}_{\gamma\nu}) - (\partial_\mu \gamma^{\alpha}_{\beta\nu} + \gamma^{\gamma}_{\beta\nu}\gamma^{\alpha}_{\gamma\mu})\}\,dx^\nu \equiv -\frac{1}{2}R^{\alpha}_{\beta\mu\nu}\,dx^\nu, \tag{5'}$$

$S^{\alpha}_{\mu\nu}$ est la torsion de la connexion et $R^{\alpha}_{\beta\mu\nu}$ la courbure. En réalité, les ϖ ne sont pas complètement déterminés car on peut leur ajouter des termes de la même forme ($F_{\mu\nu}dx^\nu$), symétriques en μ, ν et de valeurs arbitraires.

Considérons maintenant deux ensembles de ω de valeurs différentes : ω_1, ω_2. Les équations (4) peuvent s'écrire explicitement comme ceci :

$$d_1\omega^{\alpha}_{2} - d_2\omega^{\alpha}_{1} = \omega^{\gamma}_{1}\omega^{\alpha}_{\gamma_2} - \omega^{\gamma}_{2}\omega^{\alpha}_{\gamma_1} - 2S^{\alpha}_{\mu\nu}\,d_1x^\mu d_2x^\nu, \tag{6}$$

$$d_1\omega^{\alpha}_{\beta_2} - d_2\omega^{\alpha}_{\beta_1} = \omega^{\gamma}_{\beta_1}\omega^{\alpha}_{\gamma_2} - \omega^{\gamma}_{\beta_2}\omega^{\alpha}_{\gamma_1} + R^{\alpha}_{\beta\mu\nu}\,d_1x^\mu d_2x^\nu. \tag{6'}$$

Elles seront, en particulier, satisfaites si les ω_1 définissent des rotations locales et si les ω_2 sont associés aux déplacements dans V_n. Donc,

$$\delta\gamma^{\alpha}_{\mu} - \partial_\mu\xi^\alpha = \xi^\gamma\gamma^{\alpha}_{\gamma\mu} - \gamma^{\gamma}_{\mu}\xi^{\alpha}_{\gamma}, \tag{7}$$

$$\delta\gamma^{\alpha}_{\beta\mu} - \partial_\mu\xi^{\alpha}_{\beta} = \xi^{\gamma}_{\beta}\gamma^{\alpha}_{\gamma\mu} - \gamma^{\gamma}_{\beta\mu}\xi^{\alpha}_{\gamma}. \tag{7'}$$

Ces formules représentent les T. I. des γ dans R^r (où les déplacements sur V_n sont aussi perçus comme des rotations). D'un autre point de vue, ces formules traduisent le caractère invariant du groupe des rotations affines pour les déplacements sur V_n. Il existe encore deux ensembles d'identités importantes qui se déduisent de $dd\omega = 0$. Aux rotations locales correspondent les égalités suivantes :

$$\delta S^{\alpha}_{\mu\nu} = -\xi^{\alpha}_{\gamma}S^{\gamma}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\xi^\gamma R^{\alpha}_{\gamma\mu\nu}, \qquad \delta R^{\alpha}_{\beta\mu\nu} = \xi^{\gamma}_{\beta}R^{\alpha}_{\gamma\mu\nu} - \xi^{\alpha}_{\gamma}R^{\gamma}_{\beta\mu\nu}. \tag{8}$$

Elles montrent que la courbure est une représentation de G_m, contrairement à la torsion. Aux déplacements sur V_n sont associées les identités de Bianchi :

$$S^{\alpha}_{[\mu\nu.\rho]} = 0, \qquad R^{\alpha}_{\beta[\mu\nu.\rho]} = 0 \tag{9}$$

(où le crochet rappelle la permutation circulaire des indices) et

$$S^{\alpha}_{\mu\nu.\rho} \equiv \partial_\rho S^{\alpha}_{\mu\nu} + S^{\gamma}_{\mu\nu}\gamma^{\alpha}_{\gamma\rho} + \frac{1}{2}R^{\alpha}_{\gamma\mu\nu}\gamma^{\alpha}_{\rho}, \tag{10}$$

$$R^{\alpha}_{\beta\mu\nu.\rho} \equiv \partial_\rho R^{\alpha}_{\beta\mu\nu} + R^{\gamma}_{\beta\mu\nu}\gamma^{\alpha}_{\gamma\rho} - R^{\alpha}_{\gamma\mu\nu}\gamma^{\gamma}_{\beta\rho}. \tag{10'}$$

Remarques. — (*a*) Les grandeurs d'indices μ, ν, ρ, ... sont des tenseurs covariants au sens affine du terme. La théorie reste donc covariante pour les changements arbitraires de coordonnées.

(*b*) La torsion et la courbure sont liées aux tenseurs correspondants $S^{\lambda}_{\mu\nu}$, $R^{\lambda}_{\rho\mu\nu}$ de la géométrie affine, par les relations simples que voici ($\gamma^{\lambda}_{\alpha}$ est la matrice inverse de $\gamma^{\alpha}_{\lambda}$) :

$$S^{\lambda}_{\mu\nu} = \gamma^{\lambda}_{\alpha} S^{\alpha}_{\mu\nu}, \qquad R^{\lambda}_{\rho\mu\nu} = \gamma^{\lambda}_{\alpha} \gamma^{\beta}_{\rho} R^{\alpha}_{\beta\mu\nu}, \tag{11}$$

à condition de poser

$$\Gamma^{\lambda}_{\mu\nu} = \gamma^{\lambda}_{\alpha} (\partial_{\nu} \gamma^{\alpha}_{\mu} + \gamma^{\gamma}_{\mu} \gamma^{\alpha}_{\gamma\nu}). \tag{12}$$

(*c*) Rappelons que les T. I. des composantes du champ gravitationnel et de la connexion en géométrie affine, sont données par les différentielles de Lie ([2]). A présent [*cf.* (7) et (7')] *tous les ordres de dérivation ont diminué d'une unité*. Le formalisme devient analogue à celui que Yang et Mills ([3]) ont construit dans le cas des nucléons. Ceci représente un avantage appréciable au niveau de la quantification.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) E. Cartan, *Ann. Math.* (*U. S. A.*), 38, 1937, p. 1.

(2) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 253.

(3) C. N. Yang et R. L. Mills, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.

ÉLECTRICITÉ (DIÉLECTRIQUES). — *Évolution de la constante diélectrique d'une poudre cristalline comprimée.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, Mme **Françoise Calmes**, MM. **Armand Morabin** et **André Tète**, présentée par M. Jean Lecomte.

Quand la constante diélectrique des poudres est mesurée sur une pastille dont le taux de compacité atteint l'unité, il apparaît une décroissance exponentielle dans le temps pour des fréquences inférieures à 1 MHz; la constante de temps qui dépend de la « pression de compactage » varie de 1 à 10 h. Plusieurs hypothèses sont suggérées pour expliquer le phénomène.

Les mesures de la constante diélectrique de poudres cristallines sont effectuées sur un produit plus ou moins comprimé. On appelle « compacité » le rapport de la densité de la pastille à celle du cristal. Des valeurs allant jusqu'à 0,6 s'obtiennent facilement. Au-delà, il faut extrapoler. Différentes formules sont applicables. Citons celles de O. Wiener [1], E. Stoecker [2], A. Heydweiller [3], K. I. Kamiyoshi [4], K. Lichtenecker [5], R. S. Smith [6]. M. Rabinovitch [7] a comparé certaines de ces formules. Quand on les applique sur une mesure de permittivité donnant $\varepsilon = 2,4$ pour une « compacité » de 0,60, on trouve des résultats extrapolés pour une compacité unité, qui varient entre 4,03 et 4,49.

Nous avons pensé qu'il était souhaitable de réaliser des « compacités » beaucoup plus grandes. Pour cela, nous avons réalisé une matrice de « compactage » en acier spécial qui nous permet d'appliquer sur l'échantillon à « compacter » une pression de 10 t/cm². Le résultat est une pastille solide, pouvant se travailler sur machine-outil et dont les formes géométriques sont bien déterminées (pastille cylindrique de diamètre égal à 57 mm et dont l'épaisseur peut varier de 2 à 8 mm).

La poudre servant à la fabrication des pastilles est du nitrate de potassium pur cristallisé Prolabo RP. Elle est préalablement séchée pendant plusieurs jours dans une étuve à 110°C. Les mesures ont porté sur différents types de poudre.

1° De la poudre naturelle, c'est-à-dire telle qu'elle est livrée par le fabriquant.

2° De la poudre, dont la dimension des grains est connue à l'aide de tamis calibrés de 80 à 100 μ. Lors des différentes opérations nécessaires pour une mesure (broyage, tamisage, remplissage de la matrice, démoulage et mesure), les plus grandes précautions sont prises pour éviter une hydratation de la pastille. En particulier, durant les mesures, les cellules sont pourvues d'actigel qui fixe toute trace d'humidité. On maintient une circulation d'air sec et thermostaté dans les cellules de mesure. Enfin, certaines mesures ont été faites à 35°C pour éviter toute condensation.

Une pression de 2 t/cm² permet d'obtenir une compacité de 0,96. On arrive à l'unité avec 6 t/cm². La presse hydraulique de 200 t nous permet d'atteindre 8 t/cm².

Un examen au microscope des pastilles montre que plus la pression de « compactage » est élevée, plus le solide obtenu est homogène. Ainsi, pour une pastille « compactée » sous 2 t/cm², cet examen laisse apparaître des fissures entre les grains, certaines ayant des dimensions de l'ordre de celles

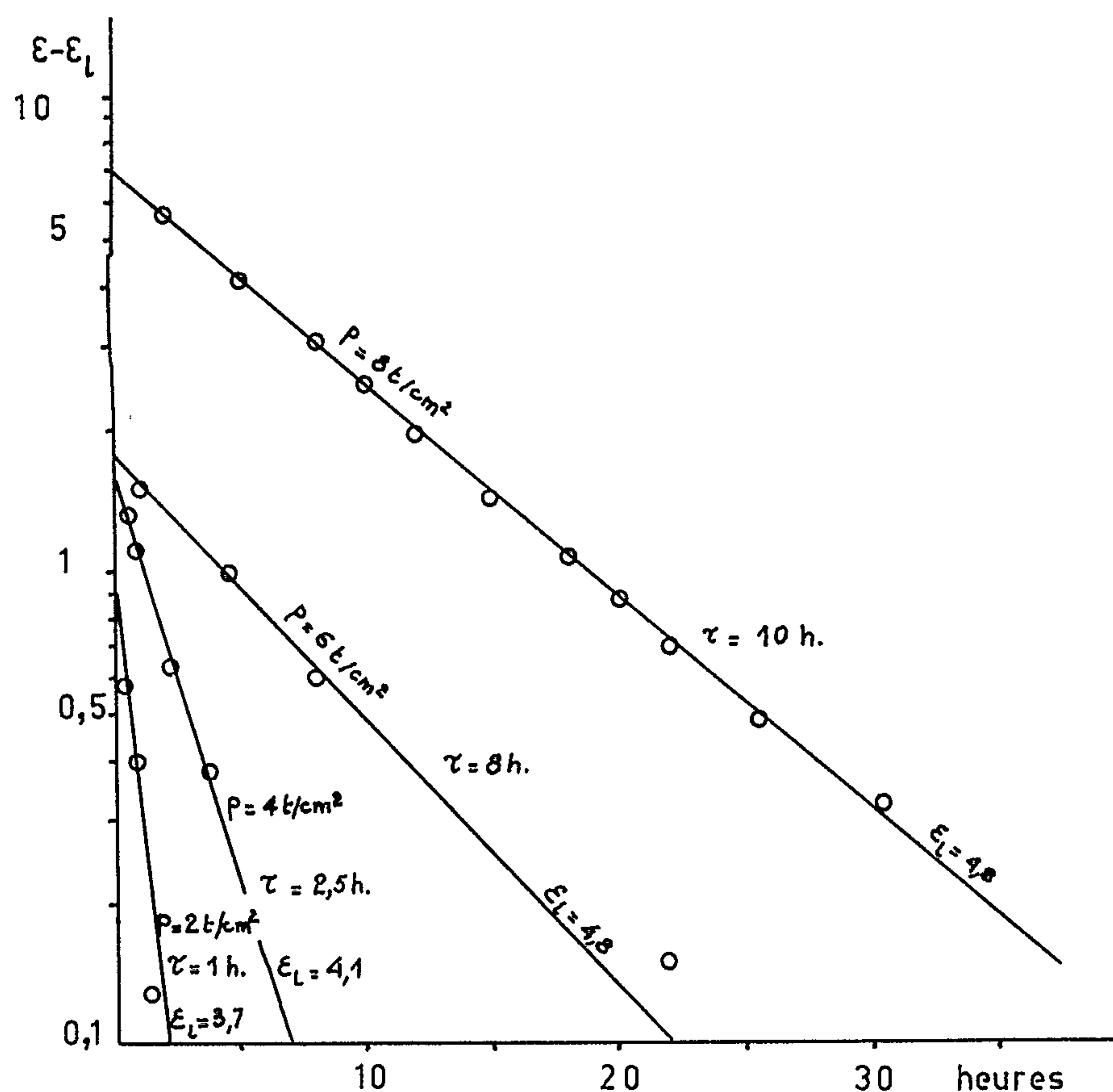


Fig. 1.

$f = 100$ kHz; $\varnothing = 90\ \mu$.

du grain. Plus la poudre utilisée est fine, plus le remplissage entre les cristallites est bon. Enfin, on peut constater la présence de grains beaucoup plus petits que ceux qui composaient la poudre initiale (provenant certainement de bris de cristallites) ainsi que celle de grains beaucoup plus gros, qui proviennent de soudures entre cristallites.

Pour des pressions de l'ordre de 1 t/cm², les pastilles obtenues sont très fragiles et ne résistent pas au démoulage.

Les résultats sont consignés sur les graphiques (1) et (2). Le premier, en ordonnées logarithmiques, montre l'influence de la pression de « compactage » pour des grains de 90 à 100 μ et pour une fréquence de mesure

fixe : 100 kHz. On voit que la permittivité évolue exponentiellement suivant la loi

$$\varepsilon - \varepsilon_l = \varepsilon_M e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Elle tend vers 4,8 pour une pression de « compactage » de 6 t/cm². Pour une pression moins grande, la limite est 4,1 ou même 3,7 à cause de la présence d'air entre les grains. L'évolution est alors plus rapide. La constante de temps de 10 h ($p = 8$ t/cm²) ou 8 h ($p = 6$ t/cm²) tombe à quelques heures seulement.

Le deuxième graphique donne l'influence de la fréquence de mesure pour une même pression de « compactage » ($p = 6$ t/cm²) et des grains de même grosseur (90 μ). Alors qu'au temps zéro la permittivité est 6,5

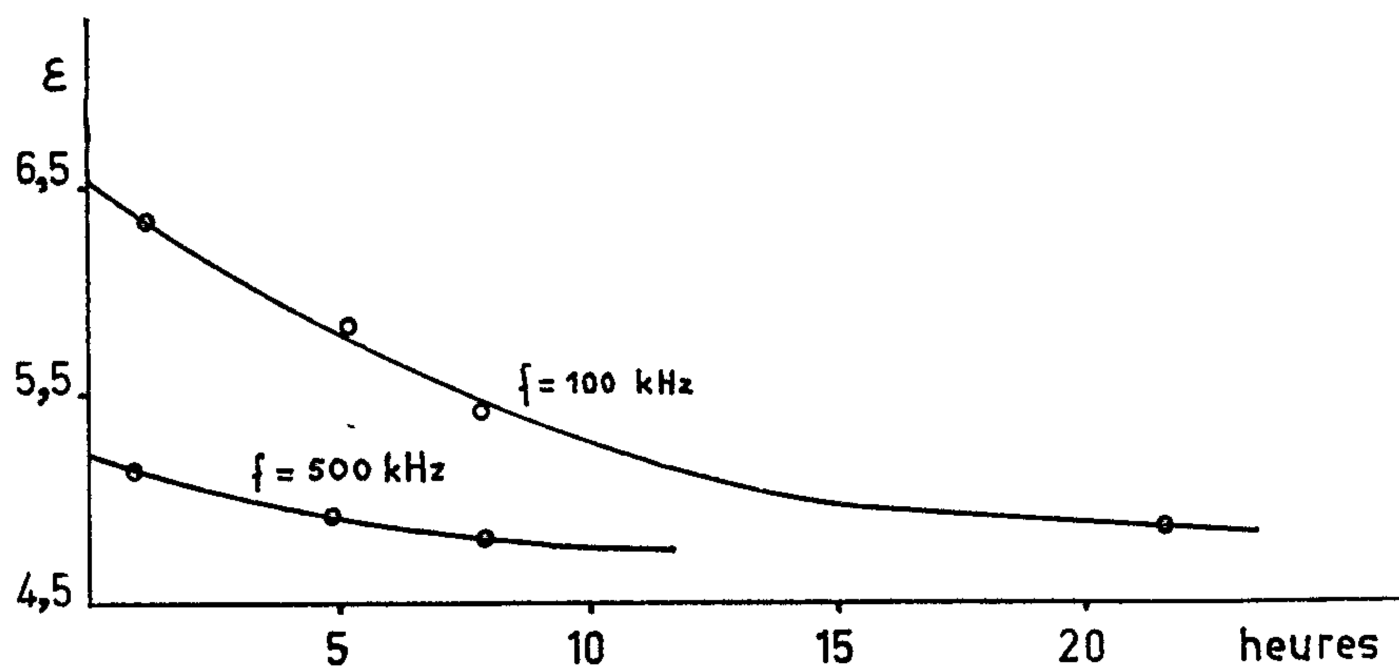


Fig. 2.
$p = 6$ t/cm²; $\varnothing = 90$ μ.

à 100 kHz, elle n'est que 5,2 à 500 kHz et l'évolution disparaît pratiquement vers 1 MHz.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette évolution.

1. On sait ([8]) que le nitrate de potassium passe de la forme α à la forme β à 129°C sous la pression atmosphérique. Sous l'action de la pression et des températures localement élevées qui se produisent vraisemblablement lors du « compactage », la forme β pourrait se former et la décroissance exponentielle de la permittivité dénoterait le retour à la forme α stable à température ordinaire. Mais, si cette explication est valable, elle est certainement insuffisante, car des mesures faites avec des poudres de chlorure de potassium ont donné également une évolution exponentielle de la permittivité.

2. Au cours du « compactage », les frottements entre cristallites peuvent électriser ceux-ci et former de petits électrets qui, sous l'action du champ électrique de mesure, se déchargeraient lentement.

3. On peut envisager un réarrangement structural des cristallites lorsque la pression est supprimée, certains de ceux-ci grossissant, quand une lacune voisine le leur permet. (Il est à remarquer qu'on note, au cours du temps, de légères variations d'épaisseur des pastilles de l'ordre du dixième de millimètre pour une pastille de 4 mm d'épaisseur.)

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) O. WIENER, *Berichte über die Verhandlungen. (Gesselschaft der Wissenschaften*, Leipzig, 62, 1910, p. 256).
(2) E. STOECKER, *Z. Physik*, 2, 1920, p. 236).
(3) A. HEYDWEILLER, *Z. Physik*, 3, 1920, p. 308.
(4) K. I. KAMIYOSHI, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, série A, 1, 1949, p. 305.
(5) K. LICHTENECKER, *Physik-Z.*, 25, 1924, p. 169, 193 et 255.
(6) R. S. SMITH, *J. Appl. Phys.*, 27, n° 7, 1956, p. 825.
(7) M. RABINOVITCH, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1964.
(8) BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, 51, 1916, p. 579.

(Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Principe variationnel pour la stabilité d'un plasma quasi-neutre.* Note (*) de M. **Jean Andréoletti**, présentée par M. Francis Perrin.

Sur la base d'une dynamique à deux invariants adiabatiques, on avait obtenu [1] une démonstration du principe variationnel de Kruskal Oberman [2]. En tenant compte du champ électrostatique et de la relation de quasi-neutralité, on démontre un principe variationnel voisin. Ce principe est, en général, moins sévère que celui de Kruskal Oberman.

Équation d'évolution de la fonction de distribution. — A une phase près le long de son mouvement quasi-périodique sur la ligne magnétique $\overline{\Phi} \equiv (\varphi^1, \varphi^2)$ l'état d'une particule à un instant t peut être défini par les variables $(\overline{\Phi}, \nu, \mathrm{J})$.

La vitesse du mouvement moyen de dérive

$$\dot{\overline{\Phi}} = \left\langle \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial t} + \frac{d\overline{\mathrm{R}}}{dt} \cdot \nabla \overline{\Phi} \right\rangle$$

$\left[\text{on note } \langle \chi \rangle \equiv \int (dl/u_\parallel)\chi \Big/ \int (dl/u_\parallel)\right]$ peut s'écrire :

$$\dot{\varphi}^1 = \frac{m}{q}\frac{\partial_2 \mathrm{J}}{\mathrm{J}_\varepsilon} = -\frac{m}{q}\partial_2 \varepsilon$$

$$\dot{\varphi}^2 = -\frac{m}{q}\frac{\partial_1 \mathrm{J}}{\mathrm{J}_\varepsilon} = \frac{m}{q}\partial_1 \varepsilon$$

avec

$$\mathrm{J} \equiv \oint dl \sqrt{2\left[\varepsilon - \nu \mathrm{B} - \frac{q}{m}\left(\mathrm{V} + \varphi^1 \frac{\partial \varphi^2}{\partial t}\right)\right]}.$$

Il en résulte que $\partial/\partial\overline{\Phi}.(\dot{\Phi}) = 0$. Si, de plus, on tient compte de l'invariance de ν et de celle de J [3], l'élément de phase $d\Gamma = d\Phi \, d\mathrm{J} \, d\nu$ se conserve, et la distribution de probabilité sur les lignes magnétiques $\mathrm{F}(t, \overline{\Phi}, \nu, \mathrm{J})$ satisfait l'équation d'évolution :

$$\frac{d\mathrm{F}}{dt} = \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial t} + \frac{d\overline{\Phi}}{dt} \cdot \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial \overline{\Phi}} = 0.$$

Les solutions stationnaires sont des fonctions arbitraires de la forme $\mathrm{F}(\varepsilon, \nu, \mathrm{J})$. D'autre part, lors d'une perturbation, on a $\delta\mathrm{F} = 0$ (perturbation de Lagrange).

Relation de quasi-neutralité. — A l'ordre 0 en $1/q$, l'équation de Poisson

$$0 = \varepsilon_0 \nabla^2 \mathrm{V} + \sum qn$$

se réduit à la relation de quasi-neutralité. On utilisera donc les relations

$$0 = \sum qn = \sum q\, \delta n$$

Variation de l'énergie potentielle. — Dans le précédent calcul ([1]), on avait négligé le champ électrique longitudinal. On négligera encore la composante longitudinale du champ électrique d'induction, mais on tiendra compte du champ électrostatique, et de la relation de quasi-neutralité.

La variation de l'énergie du gaz a pour expression

$$\partial W_c = \int \sum m\, \partial\varepsilon\, F\, dJ\, d\nu\, d\Phi$$

où la variation d'énergie de chaque particule $\partial\varepsilon$ résulte de la contrainte $\partial J(\varepsilon, \nu, \overline{\Phi}) = 0$. On obtient ainsi

$$\partial^1 W_c = \int d\Phi \frac{dl}{B}\left[p_\perp \frac{\partial^1 B}{B} - p_\parallel \frac{\partial^1 dl}{dl} + \sum qn\, \partial^1 V\right]$$

$$\partial^2 W_c = \int d\Phi \frac{dl}{B}\left[p_\perp\left(\frac{\partial^2 B}{B} + \frac{\partial^1 B}{B}\frac{\partial^1 dl}{dl}\right) - p_\parallel \frac{\partial^2 dl}{dl} + \sum qn\left(\partial^2 V + \partial^1 V \frac{\partial^1 dl}{dl}\right)\right]$$
$$- \frac{1}{2}\int d\Phi \frac{dl}{B}\sum m\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel}\Theta F_\varepsilon$$
$$\times\left\{\left\langle - u_\parallel^2 \frac{\partial^1 dl}{dl} + \nu B \frac{\partial^1 B}{B} + \frac{q}{m}\partial^1 V\right\rangle^2 - \left(\nu B \frac{\partial^1 B}{B} + \frac{q}{m}\partial^1 V\right)^2\right\}.$$

On peut d'ailleurs passer directement de l'ancienne expression à la nouvelle, par la substitution

$$\nu\, \partial B \to \left(\nu\, \partial B + \frac{q}{m}\partial V\right).$$

Compte tenu de la relation de quasi-neutralité, et de l'équation

$$\frac{\partial \overline{B}}{\partial t} = \nabla \wedge (\overline{V} \wedge \overline{B})$$

qui exprime que le mouvement perpendiculaire du gaz est identique à celui des lignes magnétiques, on obtient pour la variation d'énergie potentielle (magnétique + cinétique autour du mouvement moyen) les expressions suivantes :

$$\partial^2 W_{m+c} = \partial^2 W_0 - \frac{1}{2}\int d\tau \sum \frac{q^2}{m} d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel}\Theta F_\varepsilon(\partial V - \langle \partial V \rangle)^2$$
$$= \partial^2 W_{k0} - \int d\tau \sum q\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel}\Theta\, \partial F\, \partial V - \frac{1}{2}\int d\tau \sum \frac{q^2}{m} d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel}\Theta F_\varepsilon(\partial V)^2$$

où $\partial^2 W_0$ et $\partial^2 W_{k0}$ sont formellement identiques à l'expression de Kruskal Oberman, le terme en $(\partial f)^2$ étant écrit

$$-\frac{1}{2}\int d\tau \sum m\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel}\Theta F_\varepsilon \left\langle -u_\parallel^2 \frac{\partial\, dl}{dl} + \nu B \frac{\partial B}{B}\right\rangle^2 \quad \text{dans } \partial^2 W_0$$

$$-\frac{1}{2}\int d\tau \sum m\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel}\Theta F_\varepsilon \left\langle -u_\parallel^2 \frac{\partial\, dl}{dl} + \nu B \frac{\partial B}{B} + \frac{q}{m}\partial V\right\rangle^2 \quad \text{dans } \partial^2 W_{k0}$$

En écrivant la conservation de l'énergie totale, on peut en déduire la relation suivante :

$$\partial^2 W_{m+c} = -\frac{1}{2}\int d\tau \bar{\xi} \cdot \partial_E \overline{F}_{m+c} \equiv -\partial^2 \mathfrak{T}_{m+c}$$

(δ_E est une variation d'Euler), et le calcul du travail de la force perturbée redonne les expressions ci-dessus.

Équation du mouvement moyen. — L'équation du mouvement moyen

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \overline{\xi}}{\partial t^2} = -\nabla . \delta \overline{\overline{p}} + \overline{J} \wedge \delta \overline{B} + \left(\nabla \wedge \frac{\delta \overline{B}}{\mu_0} - \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 \delta E \right) \wedge \overline{B}$$

peut se mettre sous la forme

$$\rho_0 \ddot{\overline{\xi}} + \varepsilon_0 B_0^2 \ddot{\overline{\xi}}_\perp = G(\rho_0 \overline{\xi} + \varepsilon_0 B_0^2 \overline{\xi}_\perp)$$

où G est un opérateur linéaire indépendant du temps. Pour cela, on montre que la force perturbée $\delta_E \overline{F}_{m+c}$ dépend de la perturbation uniquement par $\xi_\perp$. Ceci est immédiat en ce qui concerne $\delta\overline{B}$, δB, $\delta\overline{n}$, et le seul point délicat est relatif au potentiel électrique δV et à la distribution δF. Le potentiel électrique δV doit satisfaire l'équation de quasi-neutralité :

$$o = \sum q\, \delta n = \int \sum q\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel} \Theta F_\varepsilon \left\{ \left(-u_\parallel^2 \frac{\delta\, dl}{dl} + \nu B \frac{\delta B}{B} + \frac{q}{m} \delta V \right) - \left\langle -u_\parallel^2 \frac{\delta\, dl}{dl} + \nu B \frac{\delta B}{B} + \frac{q}{m} \delta V \right\rangle \right\}.$$

Parmi l'ensemble des solutions mathématiques de cette équation intégrale linéaire, on ne retiendra que celles correspondant au problème physique étudié ici, qui est celui de la stabilité du mouvement moyen. La relation de quasi-neutralité (réduction de l'équation de Poisson à l'ordre o en $1/q$) serait manifestement insuffisante pour décrire des perturbations où le champ électrostatique jouerait un rôle dominant, et les perturbations de potentiel électrique qui interviennent ici ont simplement pour rôle de rétablir la quasi-neutralité lorsque celle-ci est perturbée par les effets du déplacement $\overline{\xi}$. Cette restriction peut s'exprimer par la condition que $\delta V = o$ pour $\overline{\xi} = o$. On en déduit alors que δV dépend de la perturbation par $\overline{\xi}$ et en dépend linéairement.

$$\delta\varepsilon = \left\langle -u_\parallel^2 \frac{\delta\, dl}{dl} + \nu B \frac{\delta B}{B} + \frac{q}{m} \delta V \right\rangle$$

dépend donc aussi de $\overline{\xi}$ linéairement.

Pour la partie longitudinale de $\overline{\xi}$, on a

$$\delta\varepsilon(\overline{\xi}_\parallel) = \frac{q}{m} \left\langle \delta V(\overline{\xi}_\parallel) - \xi_\parallel \frac{\partial V}{\partial l} \right\rangle$$

et

$$o = \sum q\, \delta n\, (\overline{\xi}_\parallel) = \int \sum \frac{q^2}{m} d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel} \Theta F_\varepsilon \left\{ \left(\delta V(\overline{\xi}_\parallel) - \xi_\parallel \frac{\partial V}{\partial l} \right) - \left\langle \delta V(\overline{\xi}_\parallel) - \xi_\parallel \frac{\partial V}{\partial l} \right\rangle \right\}.$$

Compte tenu de la condition que $\delta V(\overline{\xi}_\parallel) = o$ pour $\overline{\xi}_\parallel = o$, on a

$$\delta V(\overline{\xi}_\parallel) = \xi_\parallel \frac{\partial V}{\partial l}$$

il en résulte que

$$\partial_E V = \partial_E V(\bar{\xi}_\perp)\,; \qquad \partial\varepsilon = \partial\varepsilon(\bar{\xi}_\perp)\,; \qquad \partial_E F = \partial_E F(\bar{\xi}_\perp).$$

Conservation de l'énergie totale. — La relation de conservation $\partial^2 U = 0$ se met sous la forme

$$0 = \partial^2 U = \int d\tau \left\{ \frac{1}{2} \rho_0 \dot{\bar{\xi}}^2 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 B_0^2 \dot{\bar{\xi}}_\perp^2 \right\} + \partial^2 W_{m+c}[\bar{\xi}, \bar{\xi}]$$

et permet de montrer que l'opérateur G est self-adjoint.

On obtient ainsi un principe variationnel de stabilité selon lequel une condition nécessaire et suffisante de stabilité d'un état d'équilibre est qu'on ait

$$\partial^2 W_{m+c} = \partial^2 W_0 - \frac{1}{2} \int d\tau \sum \frac{q^2}{m}\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel} \Theta F_\varepsilon (\partial V - \langle \partial V \rangle)^2 \geqq 0$$

quels que soient ξ et ∂V sous la contrainte

$$0 = \int \sum q\, d\varepsilon\, d\nu \frac{B}{u_\parallel} \Theta F_\varepsilon \left\{ \left(- u_\parallel^2 \frac{\delta\, dl}{dl}(\bar{\xi}_\perp) + \nu B \frac{\partial B}{B}(\bar{\xi}_\perp) + \frac{q}{m}\left(\partial V - \xi_\parallel \frac{\partial V}{\partial l} \right) \right) \right.$$
$$\left. - \left\langle - u_\parallel^2 \frac{\delta\, dl}{dl}(\bar{\xi}_\perp) + \nu B \frac{\partial B}{B}(\bar{\xi}_\perp) + \frac{q}{m}\left(\partial V - \xi_\parallel \frac{\partial V}{\partial l} \right) \right\rangle \right\}.$$

Pour des distributions décroissantes en ε (qui sont fréquentes et intéressantes en pratique) on a $\partial^2 W_{m+c} \geqq \partial^2 W_0$ et c'est en ce sens que ce principe variationnel est en général moins sévère que celui de Kruskal Oberman.

La comparaison avec le principe analogue donné par W. Newcomb et R. Kulsrud (4) amène à remarquer les points suivants :

Le vecteur ξ utilisé dans la démonstration de Newcomb et Kulsrud est purement perpendiculaire, le mouvement longitudinal intervenant par le terme $\bar{u}_\parallel . \nabla \delta f$ de l'équation pour ∂f; tandis qu'ici le déplacement ξ est quelconque. Les variations $\partial\varepsilon$ et ∂f correspondent à une dynamique « locale » du type CGL, alors qu'ici la dynamique est basée sur les deux invariants adiabatiques ν et $J = \int u_\parallel dl$. L'espace des distributions initiales est limité aux distributions décroissantes en ε, tandis qu'ici on ne rencontre pas cette limitation. Enfin la forme conduisant à l'inégalité $\partial^2 W_{m+c} \geqq \partial^2 W_0$ ne s'obtient que dans le cadre de la dynamique à deux invariants adiabatiques.

Les deux principes sont formellement identiques, mais leurs domaines respectifs de validité sont différents.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) J. ANDRÉOLETTI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1251.
(2) M. KRUSKAL et C. OBERMAN, *Phys. Fluids*, 1, 1958, p. 275.
(3) T. NORTHROP et E. TELLER, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 215.
(4) R. KULSRUD, *Phys. Fluids*, 5, 1962, p. 192.

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet Shubnikov-de Haas dans l'arséniure de cadmium.* Note (*) de M. **Izio Rosenman**, présentée par M. Alfred Kastler.

Présentation et interprétation des premières observations de l'effet Shubnikov-de Haas dans l'arséniure de cadmium (Cd_3As_2) à 4,2°K et jusqu'à 50 kG. Les résultats sont en bon accord avec la théorie d'Adams et Holstein. L'effet Hall est linéaire jusqu'à 50 kG.

Cette Note concerne l'observation des oscillations de magnétorésistance dans de l'arséniure de cadmium monocristallin de type n, pour des champs magnétiques allant jusqu'à 50 kG.

1. Théorie. — Lorsqu'un cristal se trouve dans un champ magnétique, la densité d'état (en fonction de l'énergie) présente des discontinuités. Si l'on fait varier le champ magnétique, les niveaux de Landau traversent le niveau de Fermi. Il en résulte des oscillations [1] dans les phénomènes de transport, pour les matériaux dégénérés.

Dans ce cas la résistivité électrique présente des oscillations dont la période P est, si l'on suppose une surface d'énergie sphérique :

$$\mathrm{P} = \frac{\zeta}{\hbar\omega} \tag{1}$$

$\omega = e\mathrm{B}/m^*c$ étant la pulsation cyclotron et ζ étant l'énergie de Fermi.

Le matériau étant dégénéré l'énergie de Fermi s'écrit

$$\zeta = \frac{h^2}{8m^*}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}, \tag{2}$$

n étant le nombre de porteurs par unité de volume et m^* leur masse effective, d'où la période :

$$\mathrm{P} = \frac{2e}{\hbar c}\left(\frac{3\pi^2}{n}\right)^{-\frac{2}{3}} = 3{,}18.10^6 n^{-\frac{2}{3}}, \tag{3}$$

P étant exprimée en gauss^{-1} et n en cm^{-3}.

La forme explicite de la magnétorésistance transversale a été calculée par Adams et Holstein [2], ils trouvent

$$\frac{\rho_{\text{oscill}}}{\rho_0} = -\frac{5}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\zeta\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}} k\mathrm{T}\sum_{\mathrm{M}=1}^{\infty}(-1)^{\mathrm{M}}\frac{\cos\left(\dfrac{2\pi\mathrm{M}\zeta}{\hbar\omega}-\dfrac{\pi}{4}\right)}{\mathrm{M}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{sh}\,\dfrac{2\pi^2\mathrm{M}k(\mathrm{T}+\mathrm{T}')}{\hbar\omega}}. \tag{4}$$

Cette formule est valable dans le cas où l'on a plusieurs niveaux d'oscillateurs occupés; on y tient compte de l'amortissement des oscillations provenant de la température T, différente de zéro, et de l'existence des collisions dont on tient compte en ajoutant une température T′ dite température de Dingle T.

Dans notre cas on n'observe que le fondamental ($M = 1$) et de plus comme on le verra la température de Dingle est grande, on peut remplacer le sinus hyperbolique par une exponentielle soit :

$$\frac{\rho_{os\ III}}{\rho_0} = 5\sqrt{2}\left(\frac{1}{\zeta\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}} kT\, e^{-\frac{2\pi^2 k(T+T')}{\hbar\omega}} \cos\left(\frac{2\pi\zeta}{\hbar\omega} - \frac{\pi}{4}\right). \tag{5}$$

2. Méthode expérimentale. — Nous avons utilisé des monocristaux de Cd_3As_2, de type n, de dimensions $0,5\times 0,6\times 5$ mm environ, préparés par un dépôt en phase gazeuse ([3]).

Le champ magnétique pouvant varier jusqu'à 50 kG est produit par une bobine supraconductrice. Les expériences ont été effectuées à des

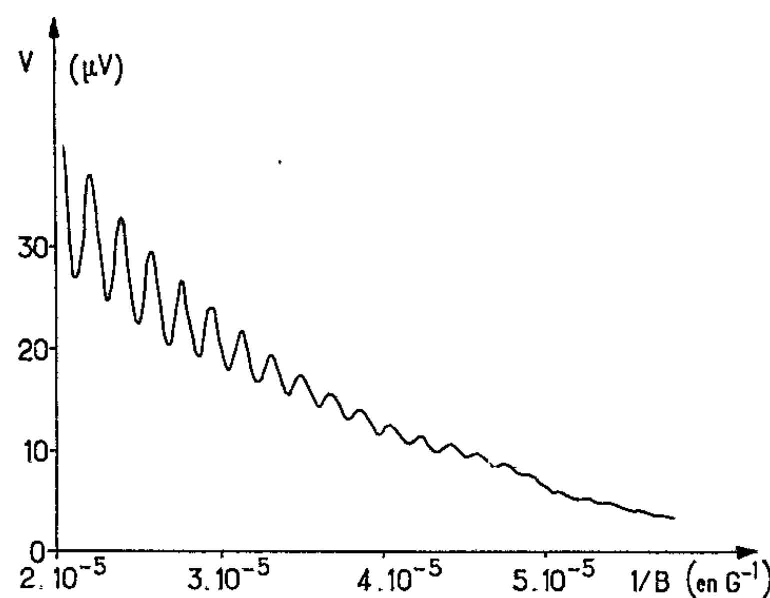


Fig. 1.

températures comprises entre 1,5°K et 4,2°K. Les différences de potentiel, amplifiées (bruit de fond de 3.10^{-9} V) sont enregistrées sur la voie Y d'un enregistreur, sur la voie X, on injecte une tension inversement proportionnelle au champ magnétique, ce qui donne une mesure directe de la période des oscillations.

Des détails seront donnés dans une publication ultérieure.

3° Résultats et interprétation. — 1. *Effet Hall.* — On a mesuré la variation de la résistivité de Hall en fonction du champ magnétique, celle-ci est *linéaire* jusqu'à 50 kG. Elle ne présente pas d'oscillations quantiques.

Le coefficient de Hall obtenu, correspond à une densité de porteurs $n = 3,5.10^{18}\,cm^{-3}$.

Si l'on se réfère aux travaux de Sexer ([3]) on trouve une énergie de Fermi $\zeta = 15.10^{-2}$ eV, cela permet de voir que la condition de dégénérescence $\zeta \gg kT$ est bien vérifiée. Les mesures de résistivité à 4,2°K donnent $\rho = 0,22.10^{-4}\,\Omega.cm$; soit une mobilité $\mu = 81.500\,cm^2/V.s$.

2. *Magnétorésistance.* — Nous avons enregistré les variations de la mégnétorésistance transversale jusqu'à 50 kG. La figure 1 est une reproduction du tracé obtenu sur l'enregistreur.

3. *Détermination de la période et du déphasage.* — On obtient la période des oscillations, en traçant la suite des nombres entiers en fonction de la position des nœuds d'oscillations. On obtient une droite (*fig.* 2) dont la pente donne une *période*

$$\rho = 1.80.10^{-6}\,G^{-1}$$

qui correspond à une densité de porteurs n :

$$n = 2,35.10^{18}\,cm^{-3}.$$

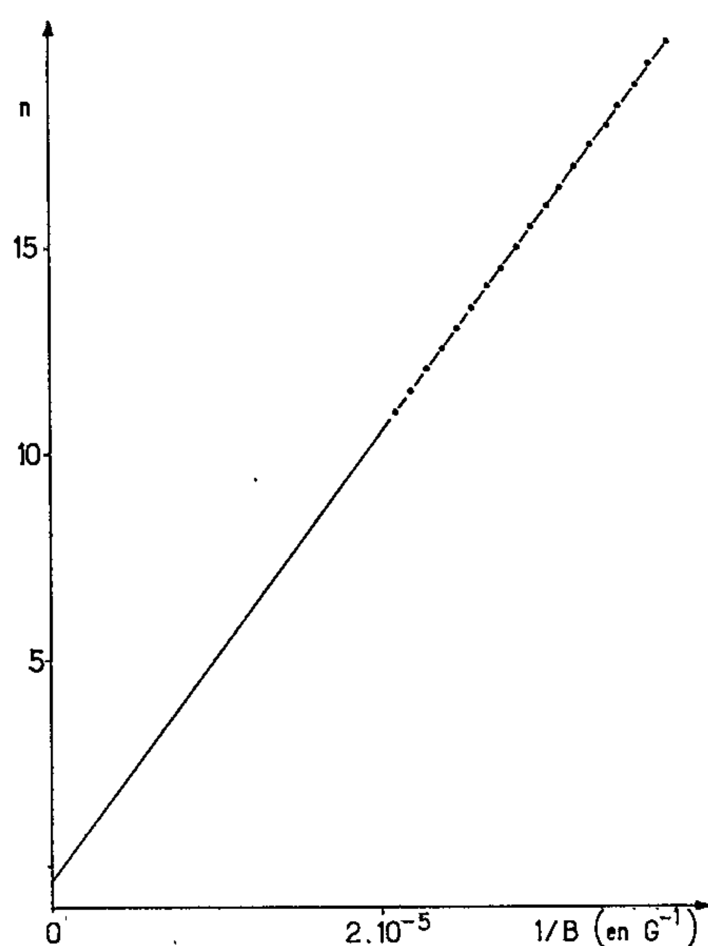


Fig. 2.

Ce résultat est en assez bon accord avec la valeur obtenue directement par l'effet Hall ($n = 3,5.10^{18}\,cm^{-3}$) compte tenu de l'incertitude provenant des dimensions de l'échantillon et de l'hypothèse des bandes d'énergie sphériques.

La *phase* s'obtient à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite des nœuds (éq. 5). On obtient ainsi un déphasage $\Phi = -0,20\,\pi$ (détermination assez imprécise). Cela est en assez bon accord avec Adams et Holstein qui prévoient $\Phi = -0,25\,\pi$.

4. *Amplitude des oscillations.* — L'étude des oscillations de la magnétorésistance nous a montré que leur amplitude varie très peu entre 1,5 et 4,2°K. Ceci provient du fait que la température de Dingle est très élevée.

Nous pouvons vérifier cette hypothèse en étudiant la variation de l'amplitude des oscillations en fonction du champ magnétique. L'équation (5) permet, en effet de calculer la température de Dingle si l'on connaît la masse effective, car on peut écrire l'amplitude sous la forme

$$A(B_1 T) \sim B^{-\frac{1}{2}} \exp - \alpha \frac{m^*}{m_0} (T + T') \frac{1}{B}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = 14,7.10^4\,G/^0K.$$

Il suffit de porter $\text{Log}(AB^{1/2})$ en fonction de $1/B$. On doit obtenir une droite de pente $-\alpha(m/m_0)(T+T')$.

La figure 3 représente le tracé obtenu, qui est bien une droite. Sa pente $s = 1{,}40.10^5$ G, donne une température de Dingle $T' = 14{,}8^\circ K$.

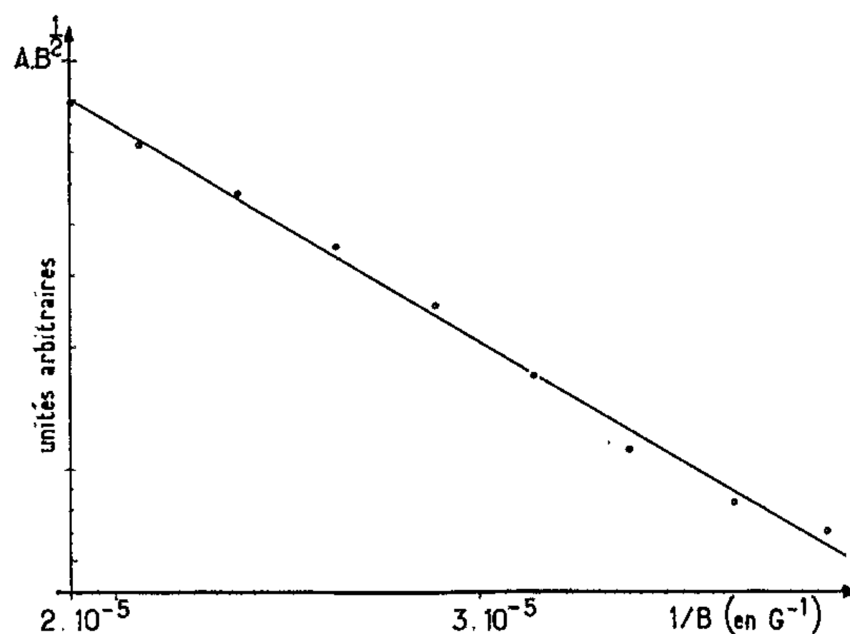


Fig. 3.

Cela vérifie l'hypothèse faite plus haut. On a pris pour ce tracé la masse effective $m^*/m_0 = 5.10^{-2}$ déterminée par Sexer (³).

Conclusion. — Nous avons observé des oscillations de magnétorésistance transversale dans Cd_3As_2, en bon accord avec la théorie d'Adams et Holstein. Des travaux plus détaillés sont actuellement en cours pour déterminer les différents paramètres de la structure de bande de Cd_3As_2 à partir de l'effet Shubnikov-de Haas.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(¹) L. Shubnikov et W. J. de Haas, *Comm. Phys. Univ. Leiden*, 207 *a*, 1930.
(²) E. N. Adams et T. D. Holstein, *Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 254.
(³) N. Sexer, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 807.

(*L. C. I. E., Fontenay-aux-Roses, Seine*).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Méthode de calcul du champ électrostatique en un point situé à la surface ou à l'intérieur d'un cristal.* Note (*) de M. **Robert Cadoret**, présentée par M. Jean Wyart.

Par dérivation des expressions données par Hartman [1] pour le potentiel, on a obtenu les trois composantes du champ suivant trois axes rectangulaires. La marche générale à suivre pour effectuer le calcul est indiquée.

Madelung [2] a donné pour le potentiel V, créé en un point T de l'espace par une rangée de 2 L charges ponctuelles E, réparties suivant la période p, l'expression suivante :

$$V = \frac{4E}{p}\sum_{l=1}^{\infty} K_0\left(\frac{2\pi l r}{p}\right)\cos\left(\frac{2\pi l x}{p}\right) + \frac{2E}{p}\log\frac{2p}{r} + \frac{2E}{p}\log L, \tag{1}$$

$\overrightarrow{x'Ox}$ est la direction de la rangée; l'origine O est choisie sur la charge située au centre de la rangée ;

x est l'abscisse de T par rapport à la rangée;

r est la distance de T à la rangée.

Par application de la méthode de Madelung, Hartman [1] a déterminé le potentiel créé en un point T de l'espace par une couche stœchiométrique d'ions de charges ponctuelles $+E$ et $-E$. Les charges positives et négatives sont supposées réparties suivant la période p sur des rangées de même direction $\overrightarrow{x'Ox}$. Une translation q, effectuée parallèlement à un axe $\overrightarrow{y'Oy}$ normal à $\overrightarrow{x'Ox}$, permet de déduire, les unes des autres, les rangées constituées par les charges de même signe. Cette translation n'est pas nécessairement applicable aux charges. Une rangée d'ions positifs est associée à la rangée d'ions négatifs la plus proche, pour former une chaîne de liaisons périodiques. L'origine O est prise à égale distance des rangées de la chaîne située au centre de la couche. Le potentiel V_m, créé par une telle couche d'indice m s'exprime sous la forme

$$V_m = \sum_{n=-N}^{+N} V_{nm} = \frac{4E}{p}\sum_{n=-N}^{+N} A_{nm} + \frac{2E}{p}\left[B_{0m} + \sum_{n=1}^{N}(B_{nm} + B_{-nm})\right]. \tag{2}$$

On affecte les indices $+n$ et $-n$ aux chaînes qui se déduisent respectivement de la chaîne origine par les translations $+nq$ de direction $\overrightarrow{Oy}$ et $-nq$ de direction $\overrightarrow{Oy'}$. 2 N est le nombre infiniment grand des chaînes,

$$A_{nm} = \sum_{l=1}^{\infty} K_0(R^{+}_{nm})\cos(X^{+}_{nm}) - \sum_{l=1}^{\infty} K_0(R^{-}_{nm})\cos(X^{-}_{nm}), \tag{3}$$

avec

$$R^+_{nm} = \frac{2\pi l}{p} r^+_{nm}; \qquad R^-_{nm} = \frac{2\pi l}{p} r^-_{nm}; \qquad X^+_{nm} = \frac{2\pi l}{p} x^+_{nm}; \qquad X^-_{nm} = \frac{2\pi l}{p} x^-_{nm},$$

$K_0(R)$ est la fonction de Kelvin d'ordre o;
x^+_{nm} et x^-_{nm}; r^+_{nm} et r^-_{nm} sont les coordonnées de T par rapport aux rangées d'ions positifs et négatifs de la chaîne d'ordre n de la couche m,

(4) $$B_{0m} = \text{Log}\,\frac{r^+_{0m}}{r^-_{0m}};$$

(5) $$B_{nm} + B_{-nm} = \text{Log}\,\frac{(r^-_{nm})\,(r^-_{-nm})}{(r^+_{nm})\,(r^+_{-nm})}.$$

Hartman ([3]) a, d'autre part, proposé d'interpréter la morphologie cristalline à l'aide d'une méthode basée sur la considération de chaînes de liaisons périodiques ou (PBC) (periodic bonds chains). Ces chaînes sont assemblées de façon à former parallèlement à certaines faces qu'on dit de type F, une suite de couches stœchiométriques et identiques, sans moment dipolaire normal, se répétant dans tout le cristal à partir de la face considérée.

On peut donc appliquer l'expression (2) à chaque couche de (PBC). Le potentiel cristallin en un point T situé au voisinage d'une face F, s'exprimera sous la forme d'une série convergente

(6) $$V = \sum_{m=0}^{M} V_m,$$

M est le nombre infiniment grand des couches considérées. La couche superficielle correspond à l'indice $m = 0$.

Par dérivation, on obtient les trois composantes du champ créé par le réseau cristallin au point T sous la forme de séries convergentes :

(7) $$-\frac{\partial V}{\partial(x \text{ ou } y \text{ ou } z)} = \sum_{m=0}^{M} -\frac{\partial V_m}{\partial(x \text{ ou } y \text{ ou } z)},$$

Oz est l'axe normal à la face considérée.

[Si le point T est à l'intérieur, il suffit de sommer les expressions (6) et (7) de $-M$ à $+M$.]

Chacune des composantes dues à une couche m est déterminée par dérivation de l'expression (2) par rapport aux variables x, y, ou z. Elles ont pour valeur :

(8) $$-\frac{\partial V_m}{\partial x} = \frac{8\pi E}{p^2} \sum_{n=-N}^{+N} \left[\sum_{l=1}^{\infty} l\, K_0(R^+_{nm}) \sin(X^+_{nm}) - \sum_{l=1}^{\infty} l\, K_0(R^-_{nm}) \sin(X^-_{nm}) \right],$$

(9) $$-\frac{\partial V_m}{\partial(y \text{ ou } z)} = \frac{4E}{p} \sum_{n=-N}^{+N} \frac{\partial A_{nm}}{\partial(y \text{ ou } z)} - \frac{2E}{p}\, \frac{\partial B_{0m}}{\partial(y \text{ ou } z)} + \sum_{n=1}^{N} \frac{\partial(B_{nm} + B_{-nm})}{\partial(y \text{ ou } z)},$$

avec

$$(10)\qquad -\frac{\partial A_{nm}}{\partial y} = \frac{2\pi}{p}\sum_{n=-N}^{+N}\left\{ \frac{y^{+}_{0m}-nq}{r^{+}_{nm}}\sum_{l=1}^{\infty} l\,K_1(R^{+}_{nm})\cos(X^{+}_{nm}) - \frac{y^{-}_{0m}-nq}{r^{-}_{nm}}\sum_{l=1}^{\infty} l\,K_1(R^{-}_{nm})\cos(X^{-}_{nm})\right\},$$

$$(11)\qquad -\frac{\partial A_{nm}}{\partial z} = \frac{2\pi}{p}\sum_{n=-N}^{+N}\left\{ \frac{z^{+}_{nm}}{r^{+}_{nm}}\sum_{l=1}^{\infty} l\,K_1(R^{+}_{nm})\cos(X^{+}_{nm}) - \frac{z^{-}_{nm}}{r^{-}_{nm}}\sum_{l=1}^{\infty} l\,K_1(R^{-}_{nm})\cos(X^{-}_{nm})\right\},$$

$$(12)\qquad -\frac{\partial B_{0m}}{\partial y} + \sum_{n=1}^{N}\frac{\partial(B_{nm}+B_{-nm})}{\partial y} = \sum_{n=-N}^{+N}\left\{\frac{y^{+}_{0m}-nq}{(r^{+}_{nm})^2} - \frac{y^{-}_{0m}-nq}{(r^{-}_{nm})^2}\right\},$$

$$(13)\qquad -\frac{\partial B_{0m}}{\partial z} + \sum_{n=1}^{N}\frac{\partial(B_{0m}+B_{-nm})}{\partial z} = \sum_{n=-N}^{+N}\left\{\frac{z^{+}_{m}}{(r^{+}_{nm})^2} - \frac{z^{-}_{m}}{(r^{-}_{nm})^2}\right\},$$

— $K_1(R)$ est la fonction dérivée de $K_0(R)$;

y^{+}_{0m} et y^{-}_{0m} sont les coordonnées de T par rapport aux rangées d'ions positifs et négatifs de la chaîne origine de la couche m;

z^{+}_{m} et z^{-}_{m} sont les distances de T aux plans de cations et d'anions de la couche m.

Les fonctions $K_0(R)$ et $K_1(R)$ sont tabulées dans les tables de Jahnke-Emde-Lösch [1]. Le calcul de la composante du champ suivant Ox, ainsi que celui des expressions (10) et (11) n'offre donc pas de difficulté. Il est semblable à celui du terme A_{nm} pour le potentiel. La convergence est en général rapide. D'autre part, si x^{+}_{nm} et x^{-}_{nm} sont égaux à p ou $p/2$, $-(\partial V_m/\partial x) = 0$. C'est le cas dans de nombreux types de structures en un site d'un ion.

Les sommes des séries (12) et (13) se ramènent aux sommes des séries du type

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{an^2+bn+c} \quad \text{et} \quad \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{n}{an^2+bn+c} \quad \text{pour } b^2-4ac<0.$$

Elles ont pour valeur

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{an^2+bn+c} = \frac{2\pi}{\sqrt{4ac-b^2}}\left\{\frac{\operatorname{sh}\left(\frac{\pi}{a}\sqrt{4ac-b^2}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{a}\sqrt{4ac-b^2}\right)-\cos\frac{\pi b}{a}}\right\},$$

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{n}{an^2+bn+c} = \frac{\pi}{a}\left\{\frac{\sin\pi b}{\operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{a}\sqrt{4ac-b^2}\right)-\cos\frac{\pi b}{a}}\right\} - \frac{b}{2}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{an^2+bn+c}$$

[N est suffisamment élevé pour que les expressions (12) et (13) soient équivalentes à celles obtenues en faisant varier n de $-\infty$ à $+\infty$].

La résolution des séries (12) et (13) permet de réduire considérablement le calcul du champ par rapport à celui du potentiel.

La convergence de la série (7) dont les termes sont calculés par les séries (8) ou (9) est rapide. En pratique, il suffit de ne considérer que les couches voisines de la surface. Verwey [5] aboutissait à la même conclusion pour NaCl.

Dans une structure cristalline, il convient de tenir compte de la déformation possible du nuage électronique. A l'action du plan d'anions ou de cations d'une couche m, se superposera l'action de la couche de dipôles induits par polarisation électronique des ions de ce plan. Le calcul des composantes du champ créé au point T par cette couche, s'effectuera par application des expressions (8) et (9). Les distances r^{+}_{nm} et r^{-}_{nm} seront les distances de T aux rangées constituées par les charges positives et négatives de la couche de dipôles. Elles sont suffisamment voisines pour qu'on puisse négliger le champ produit en un point situé hors de cette couche. Le champ induit peut, par contre, être important en un site d'un des ions du plan considéré, si la polarisabilité électronique de ces ions n'est pas négligeable. Il sera de direction opposée au champ créé par le réseau.

Cette méthode a été utilisée pour obtenir la valeur du champ électrostatique créé par le réseau et les dipôles induits, sur les ions superficiels des faces (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ des composés du type blende, (0001) et $(000\bar{1})$ de la würtzite et de l'iodure de guanidine. Les résultats seront communiqués dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) P. Hartman, *Acta cryst.*, 9, 1956, p. 569; 12, 1959, p. 432; *Bull. Soc. franç. Min. crist.*, 82, 1959, p. 162.

(2) E. Madelung, *Phys. Z.*, 19, 1918, p. 524.

(3) P. Hartman, *Z. Krist.*, 119, 1963, p. 65.

(4) Jahnke, Emde et Lösch, *Tafeln Höherer Funktionen*, Stuttgart, B. G. Teubner, 1960.

(5) E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 65, 1946, p. 521.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Caen.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption optique de l'ion* Pr^{3+} *dans un monocristal de* $AlLaO_3$; *fluorescence de la transition* $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$. Note de Mme **Françoise Martin-Brunetière** et M. **Richard Jansen**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous étudions pour l'ion Pr^{3+} dans un cristal de $AlLaO_3$, la correspondance entre les spectres, d'absorption et de fluorescence, et une symétrie ternaire du champ cristallin autour de l'ion Pr^{3+}, ainsi que la décomposition du niveau de base $^3H_4$.

Nous avons travaillé sur des monocristaux de $AlLaO_3$ purs et $AlLaO_3$ dopés à 0,5 % de praséodyme; le taux d'impuretés des produits employés à la fabrication de ces cristaux est de l'ordre de 30.10^{-6}. Les résultats que nous donnons ici concernent essentiellement les spectres d'absorption optique de monocristaux orientés, en lumière polarisée, dans le domaine du visible, et à basse température (77, 20 et 4°K). Nous avons également obtenu le spectre de fluorescence pour une température de 77°K. Nous utilisions deux spectrographes, l'un à petite résolvance, l'autre à résolvance effective très supérieure (90 000) pour les raies les plus fines.

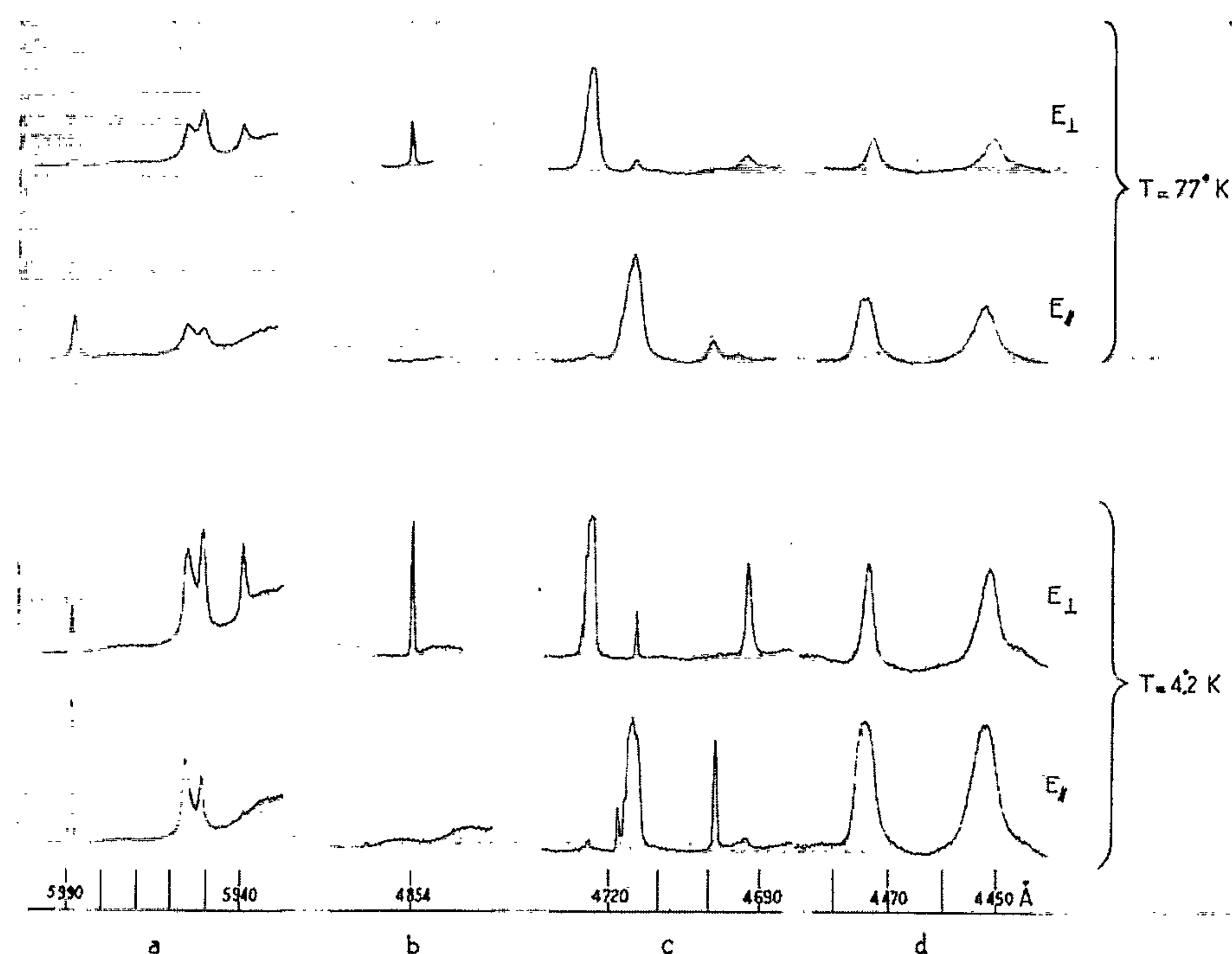
De Rango, Tsoukaris et Zelwer [1] ont proposé, pour la matrice $AlLaO_3$, les groupes spatiaux R 3 C (C_{3v}^6) ou R $\bar{3}$ C (D_{3d}^6), pour lesquels l'ion de terre rare est dans une symétrie ternaire (C_3 ou D_3).

La matrice étudiée contient des centres colorés, qui donnent une forte absorption dans le visible; on peut les supprimer par traitement thermique [2]; le cristal est alors transparent dans le visible, mais son spectre présente, vers 20 170 cm^{-1}, une série de raies équidistantes de 140 cm^{-1} environ, et d'intensités décroissantes vers les grands nombres d'onde. Jusqu'à présent, l'étude de ces raies ne nous a pas permis de leur donner une attribution définitive.

En ce qui concerne l'absorption de l'ion Pr^{3+}, dans le tableau I sont mentionnées : les fréquences des raies et leurs longueurs d'onde ainsi que leurs largeurs et leurs intensités. Ce spectre présente quatre groupes de raies bien distincts (*figure*). Ces raies, pour la plupart nettement polarisées, proviennent de transitions dipolaires électriques. On remarquera que l'abaissement de température fait disparaître plusieurs raies, entre 77 et 20°K, et une seule entre 20 et 4°K. Cette dernière se trouve, à 20°K, à une distance égale à 1,7 cm^{-1} de la raie de fréquence immédiatement supérieure; les sous-niveaux les plus bas (jusqu'à environ 2 cm^{-1}) du niveau fondamental sont donc seuls peuplés à ces deux températures.

Rappelons que, pour l'ion libre Pr^{3+}, les niveaux d'énergie qui se trouvent dans le visible, sont $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^1I_6$ et $^3P_2$, le niveau de base étant $^3H_4$. Dans le tableau II, sont notées les décompositions de ces niveaux dans un champ cristallin de symétrie ternaire (II, 1), ainsi que la polarisation

des transitions possibles (II, 2). La décomposition des niveaux $^3P_0$ (*fig. b*) et $^3P_2$ (*fig. d*) est compatible avec l'hypothèse d'une symétrie ternaire au site de l'ion Pr^{3+}. Dans la région des transitions $^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ (*fig. c*) nous observons au moins neuf raies; ces raies pourraient correspondre aux transitions $^3H_4 \rightarrow ({}^3P_1, {}^1I_6)$, le nombre maximal des sous-niveaux $({}^3P_1, {}^1I_6)$ étant de onze. Mais, d'autre part, dans la région des transitions $^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ (*fig. a*), nous observons quatre raies au lieu de trois prévues dans l'hypothèse d'une symétrie ternaire.



Dans un champ ternaire, les raies correspondant aux transitions entre $^3H_4$ et $^3P_0$ peuvent nous renseigner directement sur la décomposition du niveau de base $^3H_4$ (tableau II, 1). A 77°K, nous observons, en absorption, une raie à 20 593 cm^{-1} (notons toutefois qu'elle est dissymétrique, même à 4°K), et une autre très faible de fréquence inférieure d'environ 227 cm^{-1}. En fluorescence, dans le sens des fréquences décroissantes, nous trouvons trois raies d'intensités croissantes, l'une à 20 593 cm^{-1}, et deux autres déplacées de 179 et 229 cm^{-1} par rapport à la première. Toujours à 77°K, mais en absorption, nous retrouvons, pour deux des autres groupes de raies ($^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ et $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$) les différences d'environ 179 et 229 cm^{-1} entre des raies intenses et des raies très faibles. Ces remarques nous conduisent à penser qu'une des composantes de $^3H_4$ se trouve à 179 cm^{-1} et une autre à 229 cm^{-1} du niveau de base.

TABLEAU I.

T = 77°K.

$E_{\perp}$.				$E_{\parallel}$.			
σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I.	L.	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I.	L.
22 460	4 451	m	l	22 461	4 451	F	tl
22 348	4 473	m	l	22 348	4 473	F	tl
22 169	4 510	tf	–	–	–	–	–
22 121	4 519	tf	–	–	–	–	–
21 302	4 693	f	l	–	–	–	–
–	–	–	–	21 275	4 699	f	l
21 202	4 715	f	e	21 202	4 715	TF	tl
–	–	–	–	21 190	4 718	f	e
21 163	4 724	F	l	–	–	–	–
......	.....	f	e	–	–	–	–
21 022	4 756	tf	–	21 022	4 756	tf	–
20 983	4 764	tf	–	–	–	–	–
20 933	4 776	tf	–	–	–	–	–
20 593,5	4 854,5	F	e	–	–	–	–
20 366	4 909	f	l	20 366,5	4 909	f	l
16 831	5 940	m	l	–	–	–	–
16 799,5	5 951	m	l	16 799	5 951	m	l
16 786	5 956	m	l	16 787	5 955	m	l
16 692	5 989	f	l	16 692	5 989	m	l

T = 20°K.

$E_{\perp}$.				$E_{\parallel}$.			
σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I.	L.	σ (cm^{-1}).	λ (Å).	I.	L.
22 461,4	4 450,8	F	tl	22 461,3	4 450,9	F	tl
22 348,6	4 473,3	F	tl	22 348,6	4 473,3	F	tl
21 305,5	4 692,3	F	l	–	–	–	–
–	–	–	–	21 277,4	4 698,5	F	e
21 202,9	4 715,0	m	e	21 202,9	4 715,0	TF	tl
–	–	–	–	......	......	tf	e
–	–	–	–	21 192,9	4 717,2	tf	e
–	–	–	–	21 190,1	4 717,9	m	e
21 162,6	4 724,0	TF	tl	–	–	–	–
21 158,2	4 724,9	m	e	–	–	–	–
21 155,4	4 725,6	m	e	–	–	–	–
21 153,6	4 726,0	m	e	–	–	–	–
20 594,2	4 854,4	F	te	–	–	–	–
16 832,2	5 939,4	m	e	–	–	–	–
16 799,0	5 951,1	F	l	16 798,9	5 951,1	m	l
16 785,7	5 955,8	F	l	16 785,6	5 955,8	m	l
16 693,9	5 988,5	m	te	16 693,7	5 988,6	TF	l

TABLEAU I (*suite*).

T = 4°K.

$E_{\perp}$.				$E_{\parallel}$.			
σ (cm⁻¹).	λ (Å).	I.	L.	σ (cm⁻¹).	λ (Å).	I.	L.
22 461,4	4 450,8	F	tl	22 461,5	4 450,8	F	tl
22 348,2	4 473,4	F	tl	22 348,5	4 473,3	F	tl
21 305,6	4 692,3	F	l	–	–	–	–
–	–	–	–	21 277,4	4 698,5	F	e
21 203,0	4 715,0	m	e	21 203,9	4 714,8	TF	tl
–	–	–	–	21 196,0	4 716,6	f	e
–	–	–	–	....	....	tf	e
–	–	–	–	21 190,1	4 717,9	m	e
21 162,9	4 723,9	TF	tl	–	–	–	–
21 158,4	4 724,9	m	e	–	–	–	–
21 155,3	4 725,6	f	e	–	–	–	–
20 594,1	4 854,4	F	te	–	–	–	–
16 832,2	5 939,4	m	e	–	–	–	–
16 799,1	5 951,1	m	l	16 799,1	5 951,1	m	l
16 785,9	5 955,7	m	l	16 785,5	5 955,9	m	l
16 693,5	5 988,7	m	te	16 693,8	5 988,6	TF	l

Notations : TF, très forte; tf, très faible; m, moyenne; tl, très large; te, très étroite; ....., raie non mesurable.

TABLEAU II.

(1)	(2)
$^3H_4 \rightarrow 3A + 3E$	$A \rightarrow A : \pi$ ou $\vec{E}_{\parallel} z$
$^1D_2 \rightarrow A + 2E$	$A \rightarrow E$, $E \rightarrow A$: σ ou $\vec{E}_{\perp} z$
$^3P_0 \rightarrow A$	
$^3P_1 \rightarrow A + E$	$E \rightarrow E : \pi, \sigma$ ou $\vec{E}_{\parallel} z$, $\vec{E}_{\perp} z$
$^3P_2 \rightarrow A + 2E$	
$^1I_6 \rightarrow 5A + 4E$	$\vec{E}$, vecteur champ électrique
	z, axe ternaire du cristal

Les études de polarisation permettent de penser que le niveau fondamental est un niveau E doublement dégénéré, ce qui vient d'être confirmé par les premières observations du spectre de Zeeman de $AlLaO_3(Pr^{3+})$ dont nous poursuivons actuellement l'étude. Ces observations ont, d'autre part, montré qu'aucune décomposition Zeeman ne se manifeste en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe z du cristal.

(1) C. DE RANGO, G. TSOUCARIS et CH. ZELWER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1537.
(2) F. FORRAT, R. JANSEN et P. TRÉVOUX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1271.

(*Laboratoire A. Cotton, Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Marcoussis, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la variation avec la température du coefficient de diffusion de courtes chaînes de N-alcanes.* Note (*) de M. **Raphaël Varoqui**, transmise par M. Georges Champetier.

Détermination théorique des variations thermiques du coefficient de diffusion de translation de courtes chaînes de N-alcanes en tenant compte des changements structuraux subis par ces chaînes dans un grand intervalle de température.

Nous avons effectué récemment une série de mesures sur la variation avec la température du coefficient de diffusion de translation D de N-paraffines $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ en solution diluée [1].

Les résultats montrent que le coefficient de frottement réduit $F_0 = F/\eta$ (F étant défini par la loi d'Einstein $D = KT/F$ et η est la viscosité du solvant) dépend fortement de la température.

Pour une molécule en chaîne contenant N unités monomères identiques, chaque unité ayant un coefficient de frottement f, on admet que F est donné par la formule de Kirkwood [2] :

$$F = \frac{Nf}{1 + \dfrac{f}{6\pi\eta N} \sum\limits_{i,j=1;\, i\neq j}^{N} \left\langle \dfrac{1}{r_{ij}} \right\rangle}$$

$\langle 1/r_{ij} \rangle$ est la moyenne de l'inverse des distances entre les éléments i et j de la chaîne. Pour les molécules de N-alcanes, on explique en général les variations thermiques de F en admettant que f/η est constant et que seule la statistique de la chaîne qui intervient dans cette formule par la somme $\sum\limits_{i\neq j} \langle 1/r_{ij} \rangle$ dépend de la température.

Nous nous proposons de montrer ici que la variation de ce paramètre avec T ne peut fournir à elle seule une explication satisfaisante de nos résultats expérimentaux.

Afin d'évaluer théoriquement les variations de F avec T, nous avons calculé $\sum\limits_{i\neq j} \langle 1/r_{ij} \rangle$ pour les cas limites suivants :

a. Nous avons d'abord considéré le modèle qui correspond aux hautes températures et pour lequel toutes les positions de l'atome de carbone sur le cône de valence sont également probables. La chaîne aliphatique est formée de N monomères liés par (N — 1) chaînons rigides de longueur b chacun, l'angle de valence entre deux chaînons consécutifs étant de 109°30′. Pour les premiers termes ($N < 9$) on a calculé $\langle 1/r_N \rangle$, $N = i - j$, par la formule

$$\left\langle \frac{1}{r_N} \right\rangle = \frac{1}{b} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{N-3} \int_0^{2\pi(N-3)} \cdots \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_1\, d\varphi_2 \ldots d\varphi_{N-3}}{r_N(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{N-3})},$$

φ est l'angle fixant la position de l'atome de carbone sur le cône de valence et r_N une fonction des angles φ, facile à déterminer. Les intégrales pour N supérieur à 5 ont été calculées au moyen d'un ordinateur I. B. M. 1620 ([3]).

Sur la figure 1 on a tracé le produit $\langle 1/r_N \rangle \langle r_N^2 \rangle^{1/2}$ en fonction de N, l'écart quadratique moyen $\langle r_N^2 \rangle$ a été calculé en appliquant les formules de la statistique des courtes chaînes ([4]). On s'aperçoit que la fonction $\langle 1/r_N \rangle \langle r_N^2 \rangle^{1/2}$ tend rapidement vers sa valeur asymptotique $\sqrt{6/\pi}$,

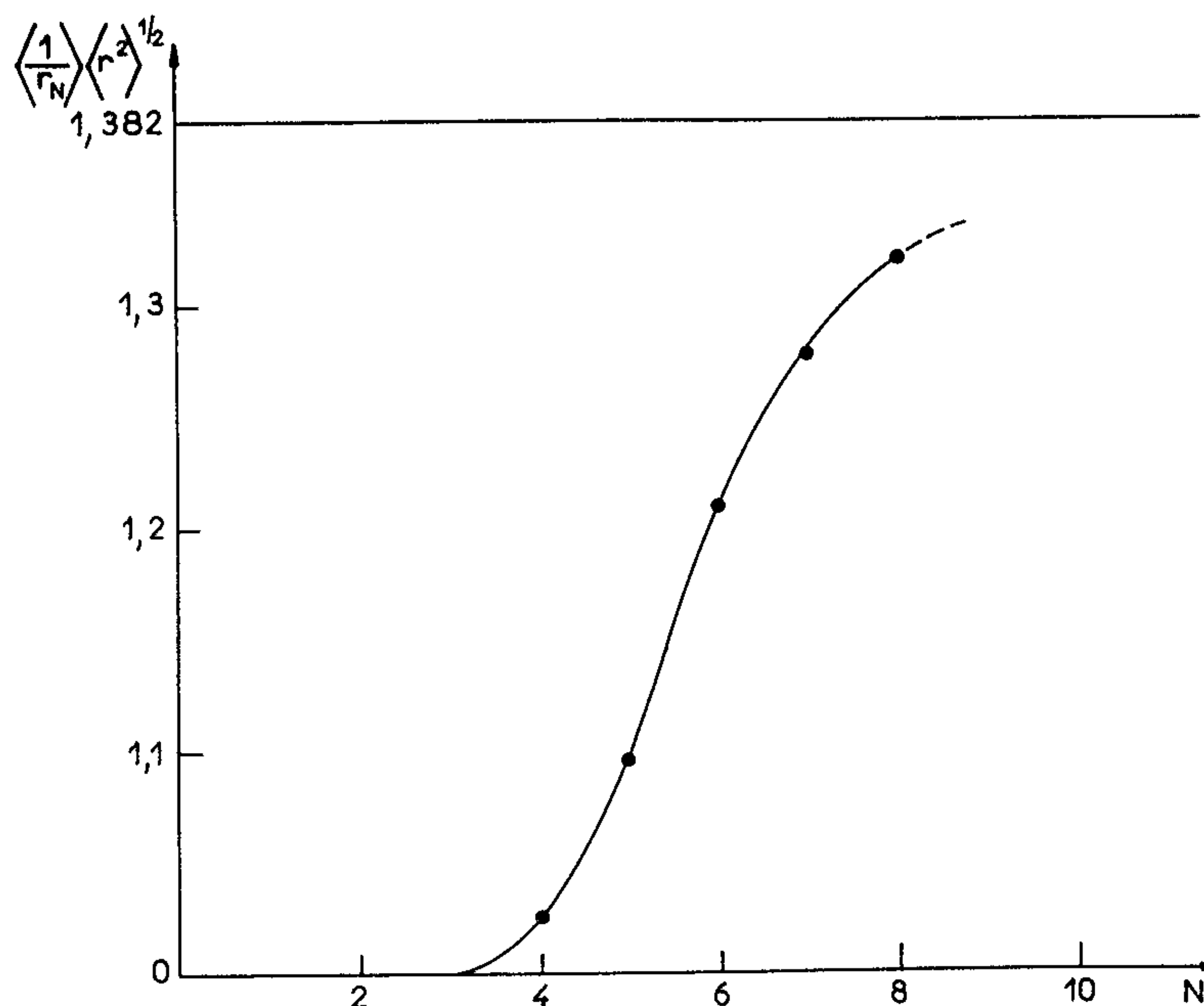


Fig. 1.

aussi pour $N > 8$ nous avons appliqué la formule $\langle 1/r_N \rangle = 1{,}382 \langle r_N^2 \rangle^{-1/2}$. Cette façon de procéder n'introduit plus qu'une erreur inférieure à 0,8 % dans le calcul de F.

b. En second lieu, nous avons considéré le modèle valable aux basses températures dans lequel tous les atomes de carbone sont figés en position trans (modèle du zigzag planaire). Le calcul de F dans ce cas ne pose pas de difficultés.

c. Pour le cas intermédiaire qui correspond aux températures ordinaires, nous avons utilisé le résultat de K. Dewan et Van Holde ([5]). Ces auteurs ont calculé $\langle 1/r_N \rangle$ en partant de l'hypothèse qu'à température ordinaire, on peut attribuer 3 orientations préférentielles à un chaînon : la position trans avec une probabilité a fonction de l'énergie potentielle de l'atome de carbone sur le cône de valence, et les deux positions gauches de probabilité $(1 - a)/2$. On calcule ensuite $\langle 1/r_N \rangle$ en traitant la chaîne comme une chaîne de Markoff.

Dans ce cas, des modèles plus complexes ont été utilisés, tel celui développé récemment par K. Nagoi et T. Ishihawa (6). Ces modèles partent tous d'hypothèses similaires à celles de K. Dewan et leur emploi n'aurait que peu modifié nos conclusions.

Sur la figure 2 nous avons tracé F/η en fonction de N pour les trois cas (*a*), (*b*) et (*c*) considérés. Pour calculer F nous avons utilisé une valeur arbitraire de f égale à $4\pi\eta b/2$; cette valeur plus petite que la valeur théorique de Stokes $6\pi\eta b/2$ correspond mieux aux données fournies par l'expérience (7).

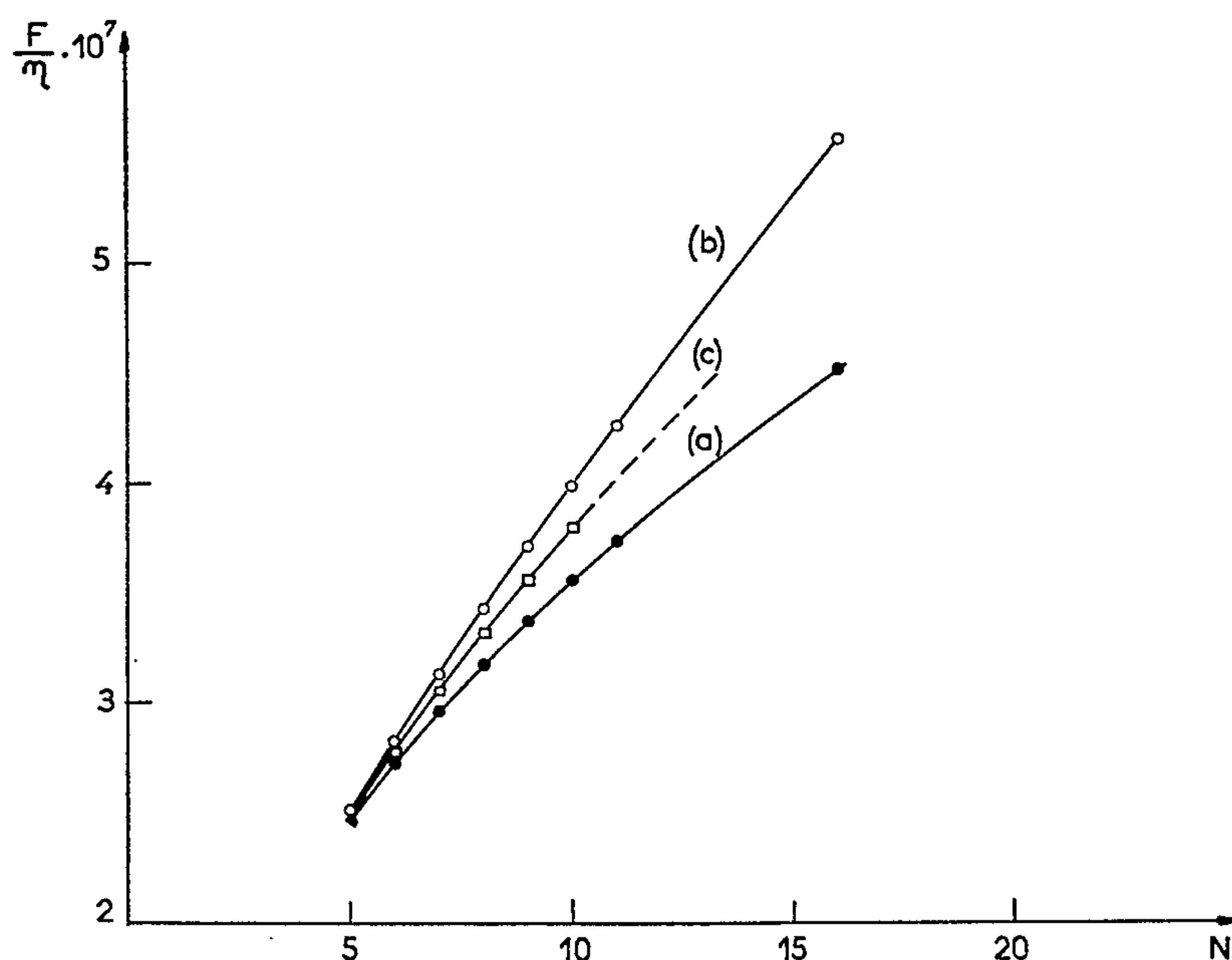


Fig. 2.

On remarque tout d'abord que pour un nombre de monomères inférieur à 8, la différence entre particules souples et particules rigides est très peu marquée. Dans ce domaine de masses moléculaires, les mesures de diffusion brownienne de translation doivent être peu sensibles à de tels changements structuraux. Ce résultat concorde avec un autre résultat de Peterlin (8).

L'écart entre les valeurs de F/η obtenues par le modèle de Van Holde et par le modèle à rotation libre est encore plus faible; ainsi pour le N-nonane, on observe une différence de l'ordre de 5 %.

Nos résultats expérimentaux montrent pour le N-nonane un accroissement de F/η de l'ordre de 40 % (1). Il faut donc admettre, soit que la loi de Stokes n'est plus valable dans le domaine moléculaire et que f dépend de T autrement que par η, soit que pour ces courtes chaînes le mécanisme de diffusion basé sur l'hydrodynamique des milieux continus perd toute signification.

(*) Séance du 5 octobre 1964.
(1) R. Varoqui, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 772.
(2) J. G. Kirkwood, *J. Polym. Sc.*, 12, 1954, p. 1.
(3) Ces calculs ont été effectués au Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.
(4) H. Benoît, *J. Chim. Phys.*, 44, 1947, p. 22.
(5) R. K. Dewan et K. E. Van Holde, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1820.
(6) K. Nagoi et T. Ishihawa, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 496.
(7) C. Rossi, E. Bianchi et A. Rossi, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 97.
(8) A. Peterlin, *J. Chim. Phys.*, 48, 1950, p. 13.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Courbes d'ébullition et de rosée du système n-propylamine-eau.* Note (*) de MM. **Bernard Pouyet** et **Roger Gillet**, présentée par M. Georges Champetier.

Tracé du diagramme liquide-vapeur sous 760 mm de mercure. Ce diagramme se présente sous forme d'un seul fuseau. La loi de Raoult s'applique pour les fractions molaires en eau comprises entre 0 et 10 %. Par contre, la partie de courbe correspondant aux faibles concentrations en amine, semble indiquer un comportement anormal des solutions.

Les principaux travaux sur l'équilibre liquide-vapeur des solutions aqueuses d'amines aliphatiques, portent surtout sur les amines secondaires, tertiaires ou sur les polyamines [(1), (2), (3)].

Parmi les amines primaires simples, seule l'isobutylamine a été étudiée, assez récemment, quant à l'équilibre liquide-vapeur des solutions aqueuses (4).

Le tracé du diagramme pour le système *n*-propylamine-eau, a été fait à partir des valeurs que nous avons obtenues à l'aide d'un ébulliomètre mis au point spécialement pour ce type de mélanges (5). En effet, cet appareil permet de travailler, soit selon un système à double recyclage (liquide plus vapeur), soit en écoulement continu (avec alimentation permanente du bouilleur). Ce dernier type d'utilisation s'est avéré très utile surtout pour les concentrations extrêmes.

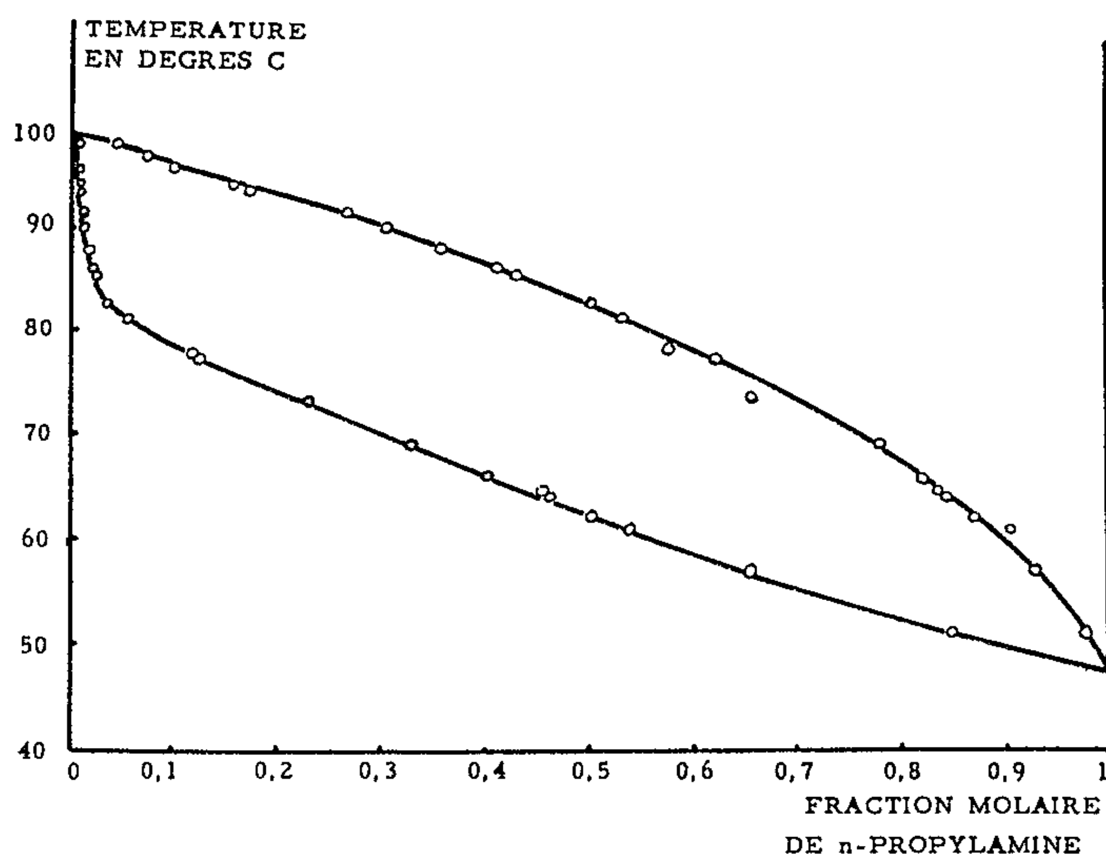


Fig. 1.

Les valeurs trouvées sont portées au tableau I; elles sont obtenues pour la pression totale de 760 mm de mercure. Les températures sont données au 1/10 de degré centigrade près. Les concentrations sont connues avec une précision de 1/100.

La figure 1 représente le diagramme obtenu.

TABLEAU I.

$p = 760 \pm 0,05$ mm de mercure.

Phase liquide. Fraction molaire (*n*-propyl-amine).	Phase vapeur. Fraction molaire (*n*-propyl-amine).	Température (°C).	Phase liquide. Fraction molaire (*n*-propyl-amine).	Phase vapeur. Fraction molaire (*n*-propyl-amine).	Température (°C).
0,91	0,97	51,5	0,039	0,50	82,9
0,65	0,93	57,5	0,027	0,43	85,5
0,54	0,90	61,5	0,024	0,41	86,4
0,50	0,87	62,5	0,019	0,35	88,3
0,46	0,84	64,5	0,014	0,30	90,3
0,45	0,83	65	0,011	0,26	91,7
0,40	0,81	66,2	0,0086	0,17	93,8
0,32	0,78	69,4	0,0066	0,15	94,5
0,23	0,65	73,4	0,0055	0,098	95,9
0,12	0,62	77,6	–	0,074	97,4
0,11	0,57	78,3	0,0029	0,047	98,5
0,055	0,52	81,5			

Point d'ébullition de la *n*-propylamine : 47,8°C.

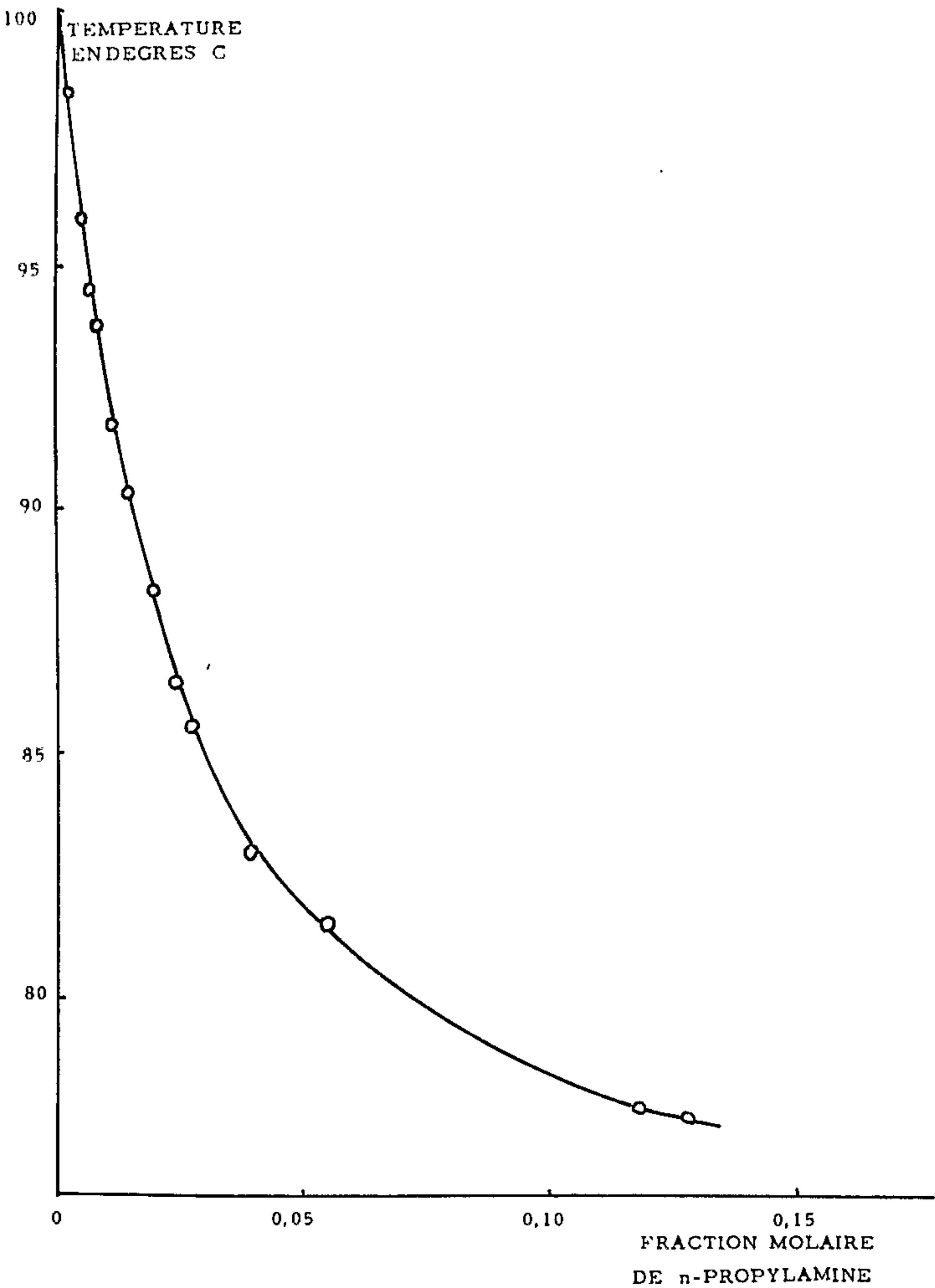


Fig. 2.

D'après l'allure de ce diagramme, on constate qu'il n'y a pas de composé défini formé. On en conclut que la séparation totale des deux composants est possible par distillation fractionnée; de plus, comme le fuseau est assez large, le nombre de plateaux théoriques nécessaires pour une telle opération est relativement faible (5 ou 6 environ).

Sur la forme de la courbe, nous pouvons encore faire les deux remarques suivantes :

— Dans la région des fortes concentrations en amine, la pente de la courbe d'ébullition est faible; l'élévation de température suit la loi de Raoult pour des fractions molaires en eau allant jusqu'à 10 %. La constante ébullioscopique moléculaire de la *n*-propylamine, ainsi obtenue, est 25,5.

— Dans la région des faibles concentrations en amine, la pente de la courbe d'ébullition est au contraire très grande (*fig.* 2). Cette valeur très élevée indique un comportement anormal des solutions diluées. Il est probable que les phénomènes de dissociation ionique et de solvatation jouent ici un rôle important. Cette caractéristique du diagramme peut servir éventuellement à mettre en évidence et à doser des traces de *n*-propylamine dans l'eau.

(*) Séance du 7 septembre 1964.

(1) J. L. Copp et D. H. Everett, *Disc. Faraday Soc.*, 15, 1953, p. 174.
(2) F. Kohler, *Monatsh*, 82, 1951, p. 913.
(3) A. L. Wilson, *Indust. Eng. Chem.*, 20, 1928, p. 743.
(4) E. A. Rashkovskaja et T. V. Mozharova, *Ukrain. khim. Zh.*, 29, 1963, p. 1023-1026.
(5) B. Pouyet et R. Gillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, nos 8-9, 1963.

*(Laboratoire de Chimie générale II,
Faculté des Sciences,* 1, *rue Raulin, Lyon,* 7e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence d'une transformation ordre-désordre dans la phase σ des alliages fer-vanadium.* Note (*) de M. **Marc Daire**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'alliage fer-vanadium contenant 50 % de vanadium en poids présente une anomalie de réactivité chimique vers 660°C. Cette anomalie est liée à l'existence d'une transformation ordre-désordre de la phase σ, mise en évidence par dilatométrie, analyse thermique et microdureté.

Au cours de l'étude de l'oxydation des alliages fer-vanadium en phase σ [1], nous n'avions constaté aucune anomalie de réactivité au point de Curie du métal magnétogène. Par contre, notre attention avait été attirée par une certaine dispersion des résultats entre 650 et 700°C. Nous avons pensé qu'il était intéressant de reprendre cette étude dans cet intervalle de température, avec un alliage comportant 50 % de vanadium en poids.

L'oxydation a été suivie en déterminant la variation de poids de l'alliage à l'état divisé, maintenu à température et temps constants dans un courant d'air. La figure 1 montre un accroissement de réactivité

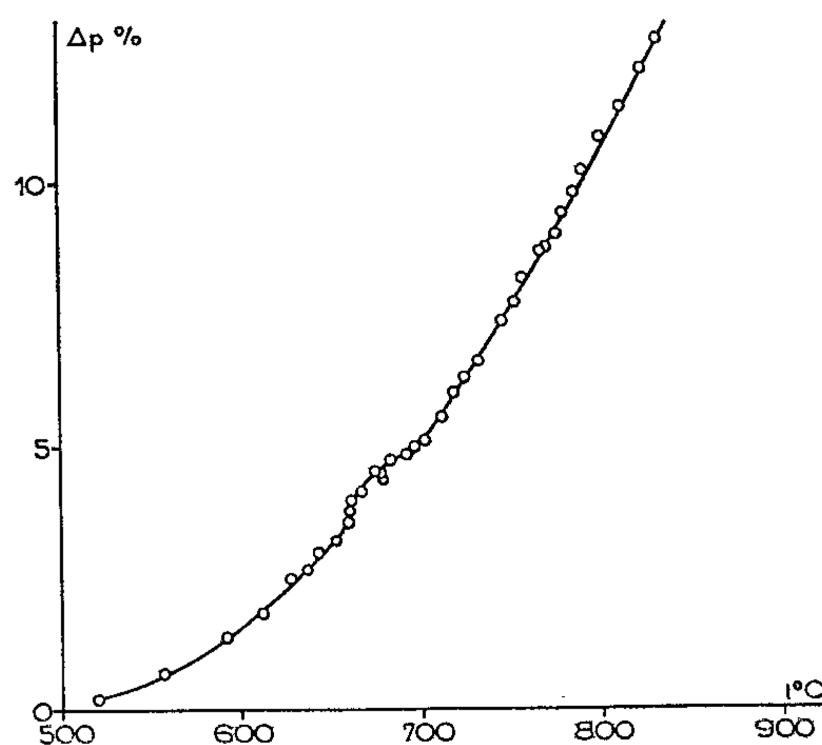


Fig. 1. — Augmentation de poids de l'alliage en fonction de la température.

marqué entre 660 et 700°C. Cette anomalie dans la courbe d'oxydation ne pouvait s'expliquer par aucune transformation connue des alliages fer-vanadium de cette composition. Nous avons donc pensé qu'il pouvait exister une transformation ordre-désordre dans la phase σ, analogue à celle suggérée par G. Pomey dans les alliages fer-chrome [2]. De plus, cette explication serait en bon accord avec le degré d'ordre à basse température calculé à l'aide de la diffraction neutronique dans plusieurs phases σ [3].

L'analyse dilatométrique sous argon, effectuée au dilatomètre différentiel système Chevenard montre qu'il existe une transformation réversible, et nous a permis de déterminer le coefficient de dilatation en

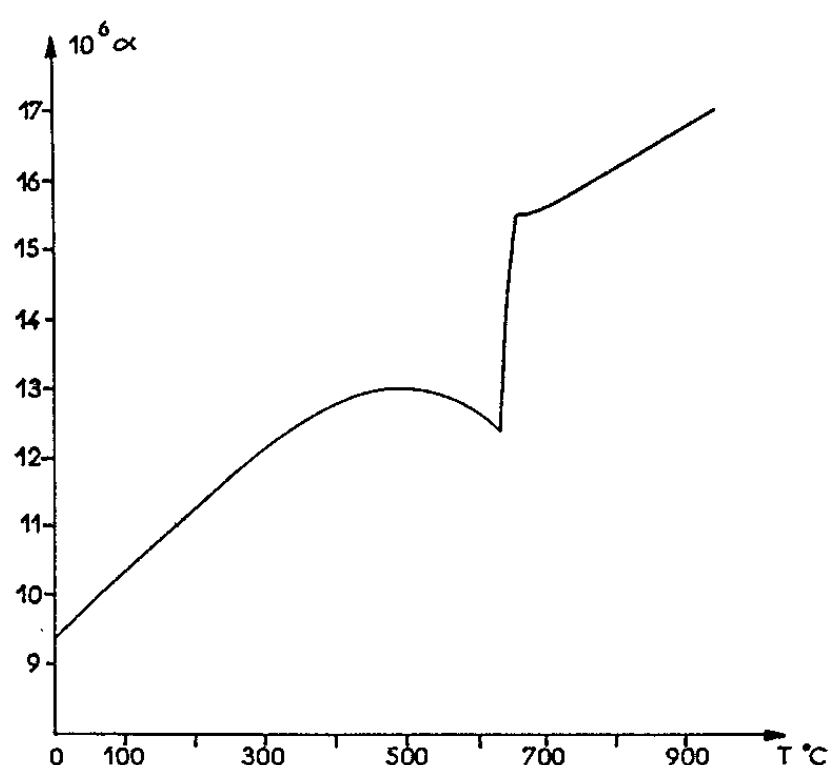


Fig. 2. — Variation du coefficient de dilatation en fonction de la température.

fonction de la température (*fig.* 2). Nous remarquons une contraction qui débute lentement vers 500°C et se termine d'une manière abrupte à 670°C. L'analyse thermique différentielle met en évidence une anomalie thermique peu importante à 660°C.

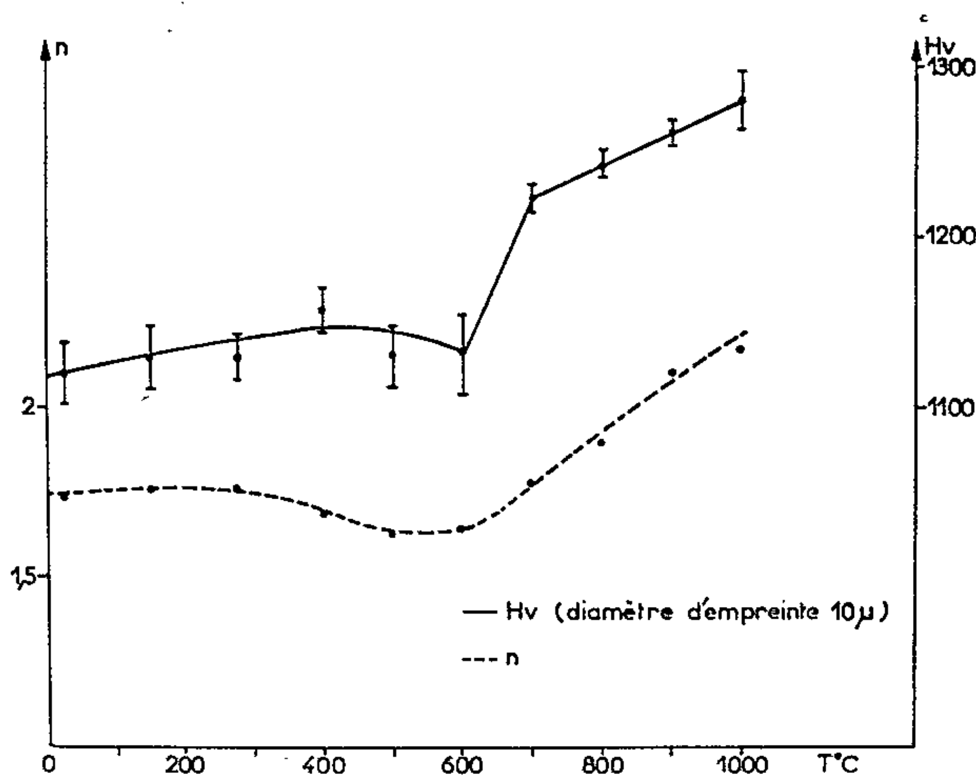


Fig. 3. — Variation de la microdureté et du coefficient n en fonction des températures de recuit.

Dans le but de vérifier s'il était possible de maintenir la solution solide désordonnée à température ordinaire, nous avons déterminé les microduretés Vickers d'échantillons trempés à différentes températures. Nous avons ainsi pu suivre la variation des microduretés à pénétration constante et du coefficient n de la loi dite de Meyer $P = ad^n$ (*fig.* 3).

Le coefficient n et les microduretés à surface d'empreinte constante sont en relation avec les contraintes consécutives au maintien de la structure désordonnée : ces tensions augmentent rapidement au-delà de 700° (état désordonné) alors qu'elles restent du même ordre de grandeur dans l'état ordonné.

Nous avons donc mis en évidence l'existence d'une transformation ordre-désordre dans la phase σ des alliages fer-vanadium. En nous référant aux transformations signalées dans les alliages fer-chrome ([2]), et très récemment dans les alliages cobalt-vanadium ([4]), nous sommes conduits à penser que l'existence d'une transformation ordre-désordre est un phénomène général dans les phases σ. De plus, en comparant nos résultats avec ceux de G. Pomey et de Philip et Beck ([5]), il semblerait que les températures de transition ordre-désordre soient les mêmes pour la phase stable σ et la phase métastable α trempée.

Enfin, nous mettons en évidence une anomalie de réactivité liée à une transformation ordre-désordre, confirmant par là nos résultats antérieurs sur la réactivité des métaux et alliages aux points de transformation de seconde espèce.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) M. Daire, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2065.
([2]) P. Bastien et G. Pomey, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 866; G. Pomey, *Thèse*, Paris, 1955.
([3]) J. S. Kasper et R. M. Waterstrat, *Acta cryst.*, 9, 1956, p. 289.
([4]) N. Marcone et J. A. Coll, *Acta met.*, 12, 1964, p. 741.
([5]) T. V. Philip et P. A. Beck, *Trans. A. I. M. E.*, 9, n° 10, 1957, p. 1269.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du subéramide.* Note (*) de MM. **Michel Hospital** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

Le subéramide $CONH_2-(CH_2)_6-CONH_2$ fait partie de la série des diamides organiques aliphatiques dont nous étudions actuellement les structures et les propriétés physiques au laboratoire. (M. Hospital, 1964) ([1]).

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$\left.\begin{array}{l} a = 14,44 \pm 0,02\ \text{Å} \\ b = 5,13 \pm 0,01\ \text{Å} \\ c = 14,17 \pm 0,02\ \text{Å} \end{array}\right\} \beta = 117°30'.$$

Groupe spatial : C 2/*c* avec 4 mol par maille.

Structure cristalline. — Les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote ont été localisés et le coefficient d'agitation thermique moyen isotrope pour tous les atomes est B = 5,30 Å². Le coefficient de reliabilité pour les taches de tout l'espace réciproque est égal à 0,18.

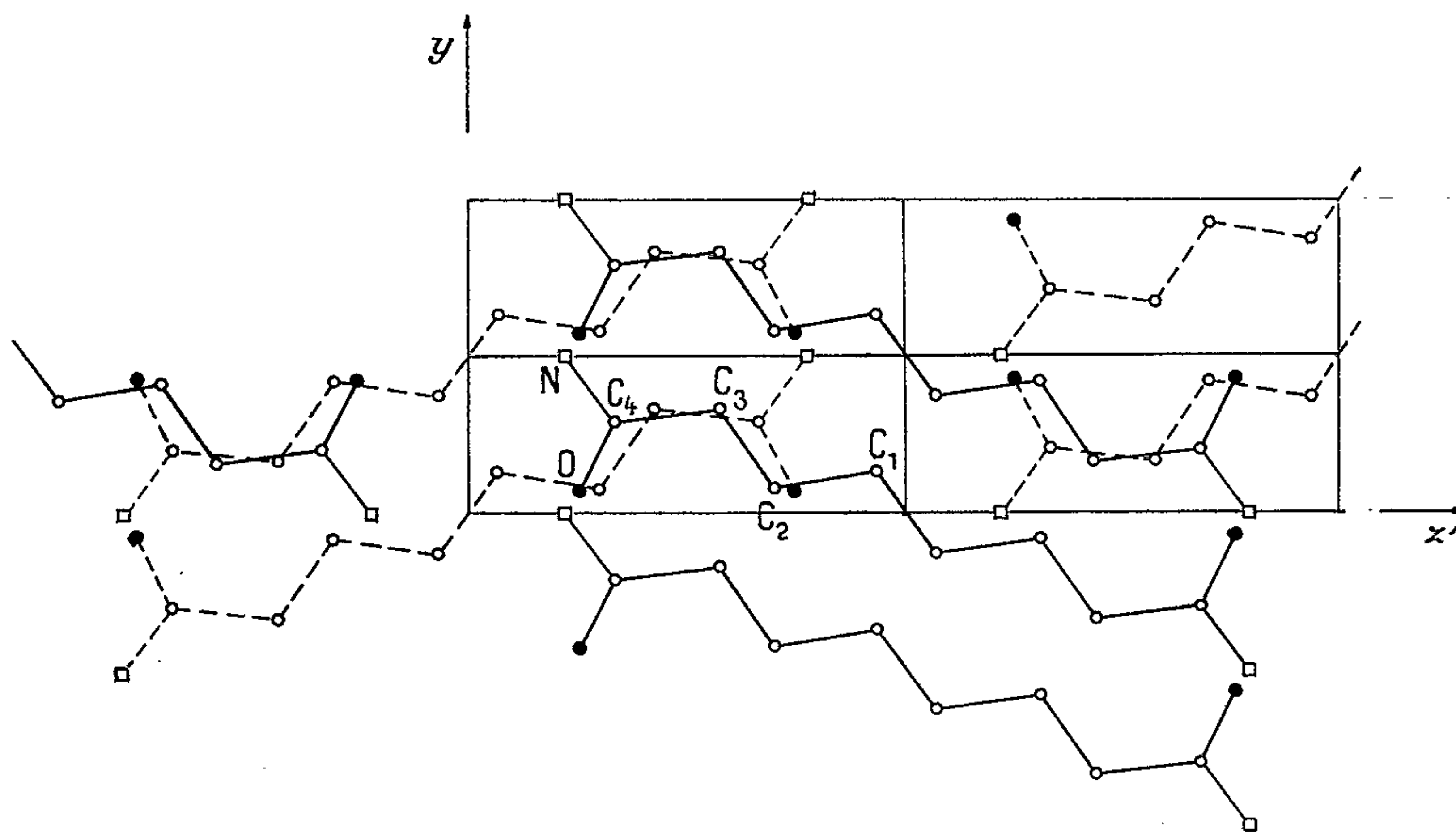


Fig. 1. — Projection de la structure suivant l'axe O*x*.

Positions des atomes :

	x/a	y/b	z/c
C_1	0,480	0,127	0,467
C_2	0,428	0,075	0,350
C_3	0,385	0,328	0,286
C_4	0,330	0,290	0,166
O	0,307	0,063	0,128
N	0,311	0,504	0,108

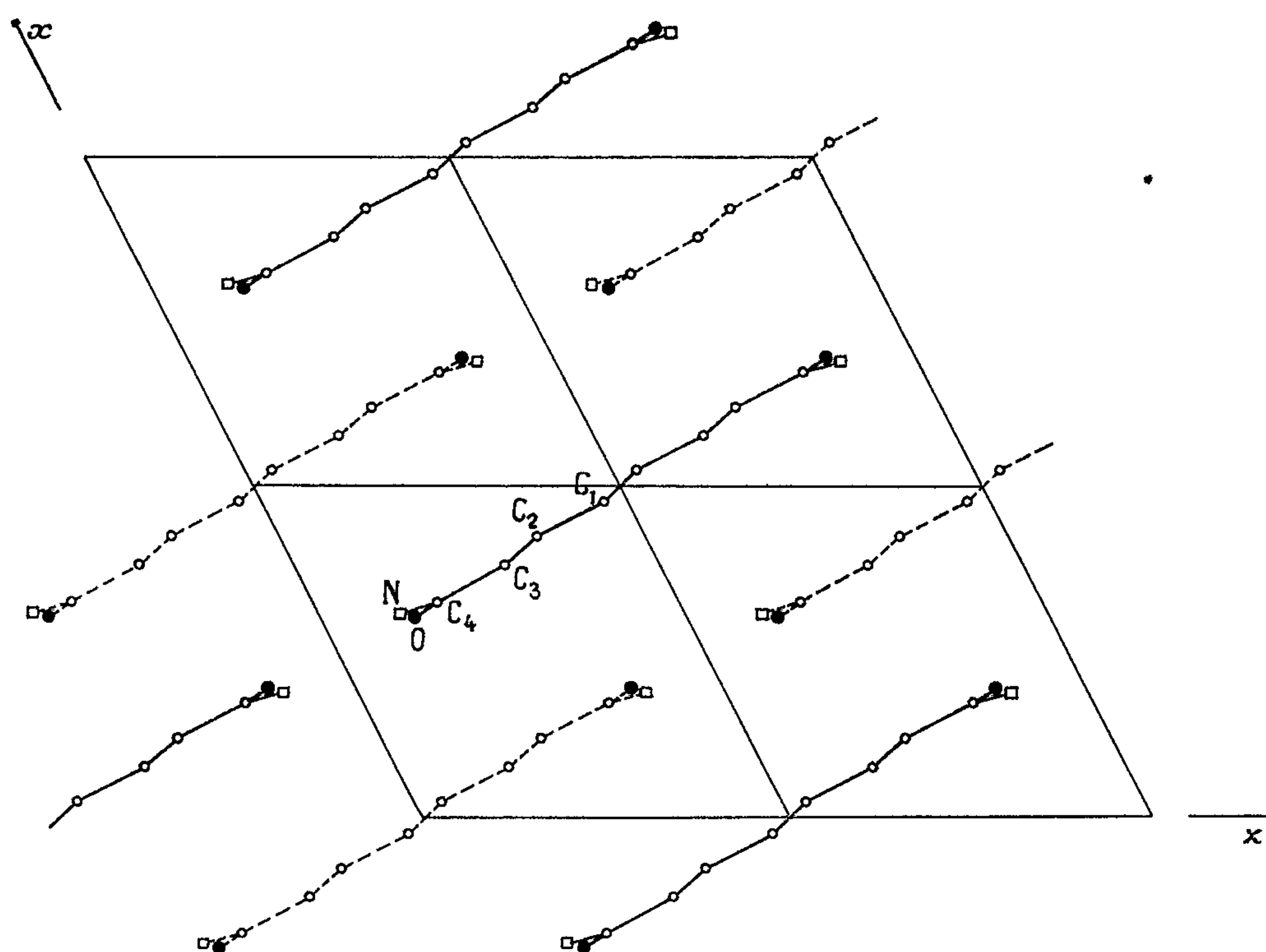


Fig. 2. — Projection de la structure suivant l'axe O*y*.

Le travail d'affinement de cette structure se poursuit au laboratoire pour préciser les positions des atomes d'hydrogène, et les coefficients d'agitation thermique respectifs.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) M. Hospital et J. Housty, *Acta Cryst.* (sous presse).

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude d'une méthode de dosage de la magnésie en présence de magnésium.* Note (*) de MM. **Jacques Ferran** et **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode complexométrique de dosage du magnésium par une solution titrée d'E. D. T. A. en présence de noir eriochrome T à pH 10 peut être utilisée même si le cation Mg^{++} est en milieu chromique. Dans ces mêmes conditions, la méthode colorimétrique utilisant le noir ériochrome T est également valable.

Parmi les méthodes proposées pour doser le magnésium en présence de magnésie, celle due à Tartakowski [1] présente certainement le plus d'intérêt, principalement à cause de la simplicité des opérations de séparation du métal et de l'oxyde. En effet en traitant de tels mélanges par une solution chromique, il se produit une attaque sélective de ce dernier, le magnésium n'étant pas altéré. La détermination du résidu métallique ne présente pas de difficulté, elle peut être effectuée par gravimétrie, mais le dosage volumétrique par l'E. D. T. A. en présence de noir eriochrome T en opérant pH 10 s'est rapidement imposé. Par contre, en ce qui concerne la quantité d'oxyde attaquée par la solution chromique, pendant longtemps il est apparu plus simple de l'évaluer par différence entre le magnésium total déterminé au cours d'un essai préalable et le magnésium du résidu métallique non attaqué. La méthode décrite par Kend [2] utilisant les dosages volumétriques par l'E. D. T. A. est basée sur ce principe. Mais ces opérations exigent deux échantillons de composition identique, ce qui n'est pas toujours réalisable.

Or, il est possible d'effectuer sur un même échantillon d'une part la détermination du magnésium métallique, d'autre part la détermination directe de la magnésie parce que le dosage volumétrique du cation Mg^{++} par l'E. D. T. A. à pH 10 en présence de noir eriochrome T est réalisable en milieu chromique. Dans ces conditions, la solution titrée d'E. D. T. A. n'est pas attaquée, d'ailleurs sa décomposition par les oxydants n'est observée qu'en milieu acide [3]. A cause de la coloration jaune due aux ions chromates, le point d'équivalence correspond au virage de la solution de l'orangé au vert. La technique expérimentale est alors la suivante : le mélange est attaqué par la quantité minimale de la solution chromique à 5 % de CrO_3. On sépare le résidu métallique qu'on dissout dans une solution 1 N d'acide chlorhydrique afin de procéder au dosage du magnésium par la technique habituelle. La solution chromique est ensuite amenée à dilution convenable pour que chaque prise d'essai renferme moins de 40 mg de magnésie pure par 100 ml; on ajoute 20 ml de tampon ammoniacal pour amener le pH aux environs de 10, puis six gouttes d'une solution de noir ériochrome T à 0,2 %; on verse ensuite la solution 0,1 M

d'E. D. T. A. jusqu'à observation du virage de l'orangé au vert en présence de témoin.

Les mélanges qui ont servi à la mise au point de la méthode ont été préparés par pesée à partir de magnésium nucléaire (pureté : 99,7 %) et de magnésie calcinée (59,0 % de magnésium).

Pour justifier la validité de ce dosage, nous avons effectué une autre série d'essais où l'on a procédé à l'élimination préalable des ions chromates en traitant la solution par excès d'acétate de plomb : il y a précipitation de $PbCrO_4$ et dans le filtrat, on peut doser les ions Mg^{++} en masquant l'excès d'ions Pb^{++} par le dimercaptopropanol (également connu sous le nom de BAL) selon la méthode décrite par R. Pribil et Z. Roubal [4]; on peut alors déterminer la proportion de magnésie de chacun des mélanges.

Les résultats obtenus par l'une et l'autre des méthodes ont été les suivants :

Pourcentage de MgO dans les mélanges.	MgO % par la méthode directe.	MgO % par la méthode avec élimination de chromate.
20,0	19,8	19,9
40,0	39,7	39,9
50,0	49,9	49,9
65,3	65,2	65,2
71,5	71,5	71,45
81,0	81,1	81,1

Parallèlement à cette étude, nous avons envisagé le dosage colorimétrique du magnésium en milieu chromique en utilisant le noir ériochrome T. Les prises d'essais ne doivent pas contenir plus de 100 µg pour 100 ml, il faut donc procéder à une dilution convenable des solutions chromiques résultant de l'attaque sélective du mélange. La coloration des ions $CrO_4^=$ est alors suffisamment atténuée pour ne pas apporter de perturbation au mode opératoire décrit dans l'ouvrage de G. Charlot [5] et la longueur d'onde optimale est 5 300 Å.

L'intérêt de la méthode de Tartakowski se trouve donc encore augmenté, d'autant plus que les présentes recherches montrent la possibilité d'appliquer ce dosage à tous les cas où le magnésium se trouve en présence d'un de ses produits de corrosion.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) V. J. TARTAKOWSKI, *Trans. Inst. Econ. Mineral.* (U. S. S. R.), n° 64, 1934, 16 PP.
(2) J. MC KEND, *Analytical Chemistry*, 32, 1960, p. 1193.
(3) JOUSSOT-DUBIEN et FAURE, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1213.
(4) R. PRIBIL et Z. ROUBAL, *Chem. Listy*, 48, 1954, p. 818; *Collect. Czechoslov. Chem. Communs*, 19, 1959, p. 1162.
(5) G. CHARLOT, *Dosages colorimétriques d'éléments minéraux*, Masson, Paris, 1961, p. 254.

(Laboratoire de Chimie du C. S. U. de Tours, 2 bis, boulevard Tonnellé, Tours, Indre-et-Loire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le perorthotantalate d'ammonium* $(NH_4)_3TaO_8$. Note (*) de MM. **Jacques E. Guerchais** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Après le perorthoniobate d'ammonium, le perorthotantalate d'ammonium a été isolé, alors que les tantalates d'ammonium ne le sont pas; il cristallise dans le système quadratique ($a = 7{,}00$ Å, $c = 8{,}59$ Å), le nombre de groupements par maille est de 2. Une étude spectrographique infrarouge permet d'attribuer plusieurs bandes d'absorption dans l'infrarouge à l'ion TaO_8^{3-}.

Il n'existe encore aucun tantalate d'ammonium, semble-t-il. Il était difficile, *a priori*, d'isoler un pertantalate d'ammonium puisque la méthode de C. Balke et E. Smith ([1]), que nous avions employée pour la préparation du perorthoniobate d'ammonium ([2]) n'est pas encore possible : action de l'eau oxygénée à 3 % sur le tantalate. Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation des pertantalates alcalins et nous l'avons appliquée à la préparation du pertantalate d'ammonium.

La méthode consiste à « dissoudre » l'hémipentoxyde de tantale hydraté en présence d'eau oxygénée à 110 volumes. Il faut, en effet, opérer avec de très fortes concentrations en eau oxygénée avant d'ajouter la base. Nous solubilisons, par exemple, 1,3 g d'hémipentoxyde hydraté à 12 % auquel nous ajoutons 10 ml d'eau oxygénée à 110 volumes (Electro pour analyses). Il faut chauffer un peu pour déclencher la réaction qui se poursuit vivement jusqu'à dissolution complète de l'hémipentoxyde. La base, alcaline, même l'ammoniaque (25° Bé), est ensuite ajoutée lentement à froid (0° C).

La précipitation du perorthotantalate est facilitée par addition d'alcool.

Analyse quantitative. — Les méthodes de dosage sont les mêmes que celles que nous avions utilisées pour le perorthoniobate d'ammonium ([2]). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

		Calculé %.	Trouvé %.
Analyse : $(NH_4)_3TaO_8$.	Ta_2O_5	60,875	60,96
	$(NH_4)_2O$	21,49	21,50
	O actif	17,63	16,92

Les valeurs trouvées pour l'oxygène actif sont inférieures aux valeurs théoriques à cause de l'effervescence lors de la mise en solution, même si l'on opère à 0°. Comme tous les sels formés de l'union d'un anion oxydant et d'un cation réducteur, $(NH_4)_3TaO_8$ est peu stable. Il explose vers 80° C.

Étude radiocristallographique. — Les cristaux sont des prismes tronqués aux huit sommets. L'indexation du cliché de poudre obtenu à l'aide d'une chambre de Wolff associée à un monochromateur courbe ($\lambda_{Cu K_\alpha} = 1{,}5418$ Å)

est donnée dans le tableau II. Cette indexation a été faite d'après le système quadratique : N étant le numéro d'ordre de la raie, h, k, l les indices de réflexion, θ l'angle de Bragg, d la distance réticulaire.

TABLEAU II.

N°	I.	d.	$\sin^2\theta.10^4$.	$h\ k\ l$.
1....................	TF	5,40	203,0	1 0 1
2....................	TF	4,95	241,1	1 1 0
3....................	M	4,29	321,1	0 0 2
4....................	M	3,50	483,3	2 0 0
5....................	TF	3,24	562,2	1 1 2
6....................	F	2,94	685,9	2 1 1
7....................	f	2,64	847,3	1 0 3
8....................	F	2,46	966,8	2 2 0
9....................	M	2,14	1 290	0 0 4
10....................	M	2,11	1 331	2 1 3
11....................	F	1,96	1 532	3 1 2
12....................	F	1,89	1 650	3 2 1
13....................	M	1,81	1 810	3 0 3
14....................	f	1,74	1 940	4 0 0
15....................	f	1,64	2 182	3 3 0
16....................	M	1,62	2 257	4 0 2
17....................	f	1,60	2 295	3 2 3
18....................	f	1,56	2 424	4 2 0
19....................	M	1,53	2 510	3 3 2
20....................	f	1,46	2 748	4 2 2
21....................	M	1,49	2 786	4 1 3
22....................	M	1,38	3 102	3 0 5
23....................	M	1,37	3 143	5 1 0
24....................	tf	1,35	3 227	4 0 4
25....................	tf	1,30	3 472	5 1 2

Les paramètres correspondants sont $a = 7{,}00\ \text{Å} \pm 0{,}01$, $c = 8{,}59\ \text{Å} \pm 0{,}02$. Les paramètres ont été affinés à l'aide d'une méthode de moindres carrés ([4]) sur une calculatrice Bull Γ ET. Les paramètres sont voisins de ceux du perorthoniobate d'ammonium $(NH_4)_3NbO_8$ ([2]) : $a = 7{,}00\ \text{Å}$, $c = 8{,}56\ \text{Å}$, ce qui est conforme à l'identité de rayons ioniques du niobium et du tantale. La densité expérimentale est $d_{\text{exp}} = 2{,}90$ ($d_{\text{théorique}} = 2{,}87$). La maille contient donc deux groupements $(NH_4)_3TaO_8$.

Les conditions que nous observons pour h, k, l sont $h + k + l = 2n$; $k + l = 2n$ si $h = 0$; $l = 2n$ si $h = k$; $l = 2n$ si $k + h = 2n$; I_{42}, $I_{4/m \cdot mm}$, I_{4mm}, $I_{\bar{4}m2}$, $I_{\bar{4}2m}$, sont les différents groupes compatibles avec les différentes extinctions systématiques observées.

I. Wilson ([3]) a étudié la structure des perorthotantalates quadratiques de potassium, rubidium et césium et conclut à l'existence du groupe spatial $I_{\bar{4}2m}$. Malheureusement, le sel d'ammonium n'est pas assez stable

pour faire l'étude de l'intensité des raies d'absorption à l'aide d'un diffractomètre.

Si nous admettons les conclusions de I. Wilson, les positions des deux tantales sont en 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2; 2 (NH_4) en 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 4 (NH_4) en 0, 1/2, 1/4; 1/4, 0, 3/4; 1/2, 0, 1/4; 0, 1/2, 3/4. Les 16 oxygènes sont en position particulière suivant $8, o_I$ et $8, o_{II}$: xxz, $\bar{x}\bar{x}z$, $x\bar{x}\bar{z}$, $\bar{x}x\bar{z}$.

Si nous ne pouvons pas choisir de façon sûre le groupe spatial, il est cependant vraisemblable que celui-ci soit le même pour le perorthoniobate d'ammonium et le perorthotantalate d'ammonium comme I. Wilson l'avait montré pour le perniobate et le pertantalate de potassium.

Étude spectrographique. — Le spectre infrarouge a été effectué à l'aide d'un Beckman, IR 9 (2 à 25 μ) à l'état de poudre en suspension dans le nujol et l'hexachlorobutadiène. Il est à noter que le spectre effectué avec la méthode de la pastille de KBr ne change pas de façon appréciable le spectre. Les bandes d'absorption que nous attribuons à l'ion TaO_8^{3-} dans le cristal se placent à 798, 450, 517, fortes, et 550 cm^{-1}, assez forte. Il n'est pas encore possible d'attribuer les bandes du tétraèdre TaO_8^{3-} dont les dégénérescences des fréquences de vibrations du type F_2 sont levées à cause des différents groupes spatiaux compatibles (D_4^9, D_{4h}^{17}, C_{4v}^9, D_{2d}^9, D_{2d}^{11}). Nous obtenons ces bandes par soustraction de celles dues à l'ion ammonium. Nous observons la cessation de la dégénérescence de certaines bandes d'absorption dues à l'ion ammonium dans le cristal : 2 800, 2 890, 3190, 1690, 1390 et 1420 cm^{-1}. Des bandes à 1820 et 2 040 cm^{-1} plus faibles, ne peuvent pas être attribuées de façon sûre, soit à des combinaisons ou à des harmoniques.

En résumé, alors qu'aucun tantalate ni aucun pertantalate d'ammonium n'a été mis en évidence jusqu'à présent, semble-t-il, nous avons isolé et caractérisé le perorthotantalate d'ammonium $(NH_4)_3TaO_8$ au moyen de l'analyse quantitative, des rayons X et de la spectrographie infrarouge. Le nombre de motifs dans la maille quadratique a été déterminé ainsi que les bandes de vibration de l'ion TaO_8^{3-}.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) C. Balke et E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1637.

(2) J. E. Guerchais et R. Rohmer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1135.

(3) I. Wilson, *Ark. Chem.*, 15 B, 1945, p. 5.

(4) D. Grandjean, J. P. Wendling, R. Weiss et R. Strosser, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 86.

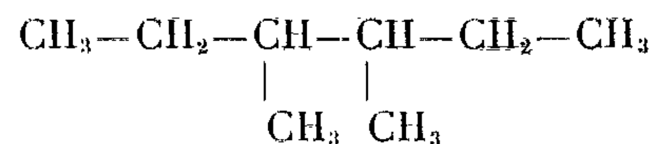
(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'hydrocarbures saturés aliphatiques diastéréoisomères*. Note (*) de MM. **Raymond Maurel**, **Albert Choque** et **Marcel Pecque**, présentée par M. Paul Pascal.

Les quatre premiers couples d'hydrocarbures saturés diastéréoisomères ont été préparés. Un seul de ces couples, le triméthyl-2.3.4 hexane, est séparable par chromatographie en phase vapeur.

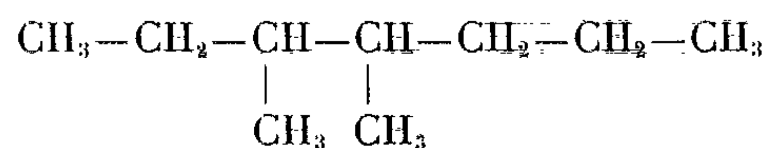
Les composés aliphatiques diastéréoisomères, correspondant à une même formule développée, mais dont les formules spatiales ne sont pas superposables par suite de la présence de plusieurs atomes asymétriques, sont en principe séparables par les procédés habituels de l'analyse immédiate. Toutefois, si la séparation est aisée lorsque la molécule porte des fonctions polaires (acide tartrique, oses, etc.), les propriétés physiques de deux diastéréoisomères sont généralement très voisines pour les molécules peu polaires.

La littérature est muette sur les hydrocarbures saturés aliphatiques diastéréoisomères, et les tables de constantes [1] ne prévoient même pas la possibilité de leur existence. Cependant, on trouve déjà théoriquement un couple de diastéréoisomères parmi les octanes, avec le diméthyl-3.4 hexane :

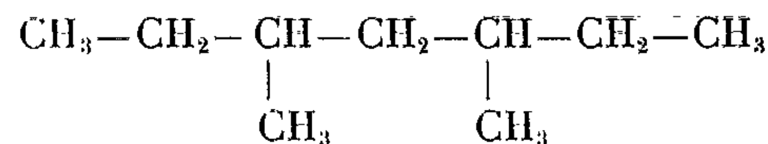


et trois couples parmi les nonanes :

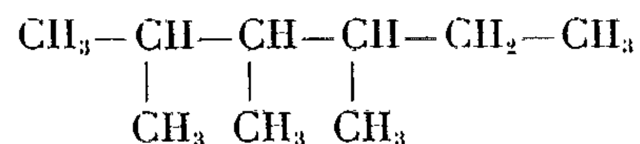
— le diméthyl-3.4 heptane :



— le diméthyl-3.5 heptane :



— le triméthyl-2.3.4 hexane :



Ces couples sont de plus en plus nombreux lorsque la masse moléculaire croît : on en trouve 11 parmi les décanes, avec, en outre, le triméthyl-3.4.5 heptane, qui possède trois atomes asymétriques et doit présenter trois diastéréoisomères.

Nous avons fait la synthèse des quatre premiers, et cherché à les séparer par chromatographie en phase vapeur, sur un appareil Perkin-Elmer 116 E,

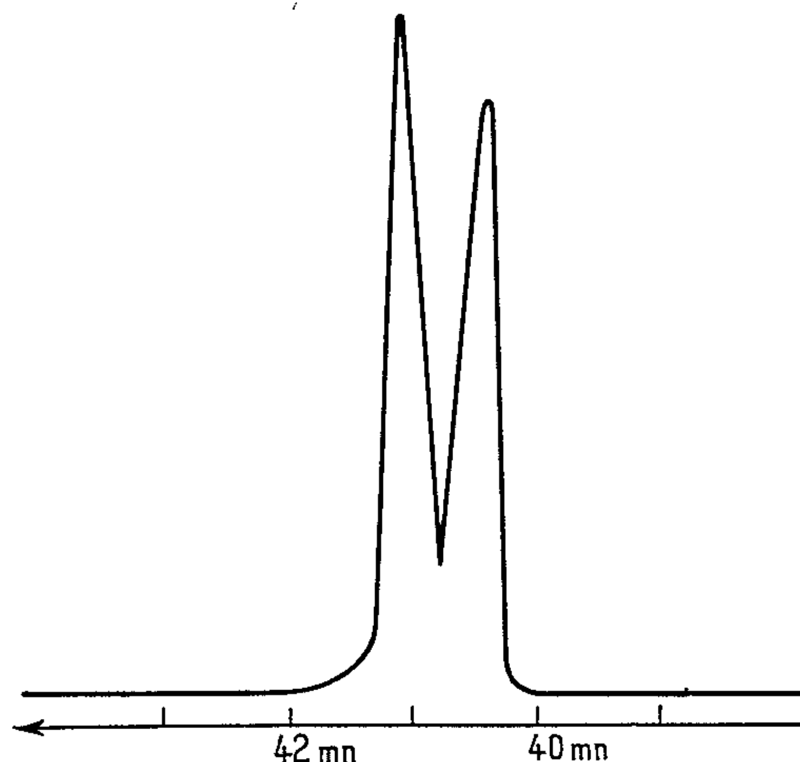
équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et de l'une ou l'autre de deux colonnes capillaires :

Squalane, longueur : 50 m; diamètre : 0,5 mm;

Polypropylèneglycol (P. P. G.), longueur : 50 m; diamètre : 0,25 mm.

Cet appareillage constitue le moyen d'analyse le plus puissant que nous connaissions actuellement, pour les hydrocarbures.

Seul le triméthyl-2.3.4 hexane nous a donné un chromatogramme à deux pics (voir *fig.*). Si, comme nous le pensons, il n'y a pas eu de transposition au cours de la synthèse, ces deux diastéréoisomères sont séparables.



Chromatogramme du triméthyl-2.3.4 hexane, sur colonne capillaire de squalane, à 55°C.

Les diméthyl-3.4 hexane, diméthyl-3.4 heptane et diméthyl-3.5 heptane nous ont toujours donné un chromatogramme à un seul pic parfaitement symétrique bien que la synthèse effectuée conduise, à coup sûr, au mélange des diastéréoisomères. On sait, au contraire, que les diméthylcyclohexane et cycloheptane *cis* et *trans* dont les formules sont apparentées aux trois précédentes, mais de conformation « gelée » par le cycle carboné, sont aisément séparables et bien connus. Il est clair que la souplesse de la chaîne aliphatique rend les molécules de configuration thréo et érythro très « ressemblantes ». Déjà, les alcools de même squelette, malgré la présence d'un groupement hydroxyle, ne sont pas toujours séparés : si le diméthyl-3.4 hexanol-3 et le triméthyl-2.3.4 hexanol-3 nous ont bien donné les deux pics attendus, le diméthyl-3.4 heptanol-4 n'a pas pu être dédoublé, et le diméthyl-3.5 heptanol-4 nous a donné un chromatogramme à deux pics alors qu'il présente théoriquement trois diastéréoisomères.

Partie expérimentale. — 1° *Diméthyl*-3.4 *hexane*. — Le diméthyl-3.4 hexanol-3 est préparé par action du magnésium du bromo-2 butane sur la butanone. Rdt 23 %, $É_{760}$ 161°, n_D^{20} 1,4346. [Litt. (2) : $É_{740}$ 150-152°, n_D^{20} 1,4350, et (3) : $É_{760}$ 161°, n_D^{20} 1,4348.] Chromatogramme sur P. P. G. : deux pics d'importance comparable.

La déshydratation de cet alcool par ébullition sur iode, donne comme prévu cinq oléfines, dont le mélange est hydrogéné sur platine dans l'acide acétique. Le diméthyl-3.4 hexane est homogène à la chromatographie. $É_{760}$ 118°, n_D^{20} 1,4048. [Litt. (1) : $É_{760}$ 117°, 725, n_D^{20} 1,40406.]

2° *Diméthyl*-3.4 *heptane*. — Le diméthyl-3.4 heptanol-4 est préparé par la même réaction, mais à partir de la pentanone-2. Rdt 20 %, $É_{760}$ 179°, n_D^{20} 1,4372. [Litt. (4) : $É_{760}$ 172-178°.] Il présente un seul pic en chromatographie.

La déshydratation sur iode laisse un mélange d'oléfines très complexe, mais qui s'hydrogène en un hydrocarbure saturé pur et homogène à la chromatographie. $É_{760}$ 141°, n_D^{20} 1,4116. [Litt. (1) : $É_{760}$ 140°,6, n_D^{20} 1,4111.]

3° *Diméthyl*-3.5 *heptane*. — Le diméthyl-3.5 heptanol-4 est préparé par synthèse magnésienne à partir de bromo-2 butane et de formiate d'éthyle. $É_{760}$ 179°, n_D^{20} 1,4368. [Litt. (5) : $É_{760}$ 171°, n_D^{20} 1,4330, et (6) : $É_{755}$ 185-187°, n_D^{20} 1,4283.] Il est seulement dédoublé par chromatographie, alors que son formiate et son acétate donnent les trois pics attendus.

Les diméthyl-3.5 heptènes *cis* et *trans* obtenus par pyrolyse de l'acétate, n'ont pas été séparés, mais hydrogénés directement en l'hydrocarbure saturé, dont le chromatogramme présente un pic unique et bien symétrique. $É_{760}$ 135,5°, n_D^{20} 1,4066. [Litt. (1) : $É_{760}$ 136°, n_D^{20} 1,4067.]

4° *Triméthyl*-2.3.4 *hexane*. — La préparation de la diméthyl-2.4 hexanone-3 par action du magnésien du bromo-2 butane sur le chlorure d'isobutyryle selon Whitmore et coll. (7) nous ayant donné un mélange inséparable où la cétone attendue entrait pour moins de 50 %, nous avons préféré, selon Young et Roberts (8), oxyder le diméthyl-2.4 hexanol-3, obtenu lui-même par synthèse magnésienne à partir de l'aldéhyde isobutyrique et du bromo-2 butane.

Avec cette cétone, l'iodure de méthylmagnésium donne le triméthyl-2.3.4 hexanol-3 (Rdt 90 %, $É_{760}$ 179°, n_D^{20} 1,4397, deux pics en chromatographie sur squalane) qu'on déshydrate par l'iode ou par pyrolyse de son acétate en un mélange d'oléfines. Celles-ci sont hydrogénées en triméthyl-2.3.4 hexane, $É_{760}$ 139°, n_D^{20} 1,4150. [Litt. (1) : $É_{760}$ 139°,04, n_D^{20} 1,4144.]

Cet hydrocarbure saturé est le seul qui nous ait donné deux pics en chromatographie (voir *fig.*).

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) American Petroleum Institute, Research Project 44, *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*, tables 23-2-(1.203)-*a* (du 30 avril 1956) et 23-2-(1.204)-*a* (du 30 avril 1958).
(2) R. C. Huston et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1090.
(3) M. Béchet, *Thèse*, Lille, 1962.
(4) F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1620.
(5) G. Vavon et D. Ivanoff, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 454.
(6) R. Ya Levina, N. P. Shusherina et E. G. Treshchova, *Chem. Abst.*, 47, 1953, p. 6333 *f*.
(7) F. C. Whitmore, H. E. Whitmore et N. C. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 51.
(8) W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 319.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation résultant de la substitution d'un noyau aromatique par un radical formé dans une réaction d'addition.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Jean-Claude Chottard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition radicalaire du cyanacétate d'éthyle sur le phényl-5 pentène-1 conduit, à côté du dérivé phénylheptanoïque normal, à un dérivé tétralinique.

Le but du présent travail était d'examiner la possibilité d'utiliser la substitution aromatique radicalaire ([1]) pour effectuer des cyclisations, d'une façon analogue à celles obtenues par l'addition de radicaux sur les doubles liaisons ([2]).

Si l'on se limite aux alkylations de noyaux aromatiques, à l'exclusion des arylations, quelques exemples se trouvent dans la littérature. C'est ainsi que le radical phényl-4 butyl primaire a conduit à la tétraline [([3a]), ([3b])].

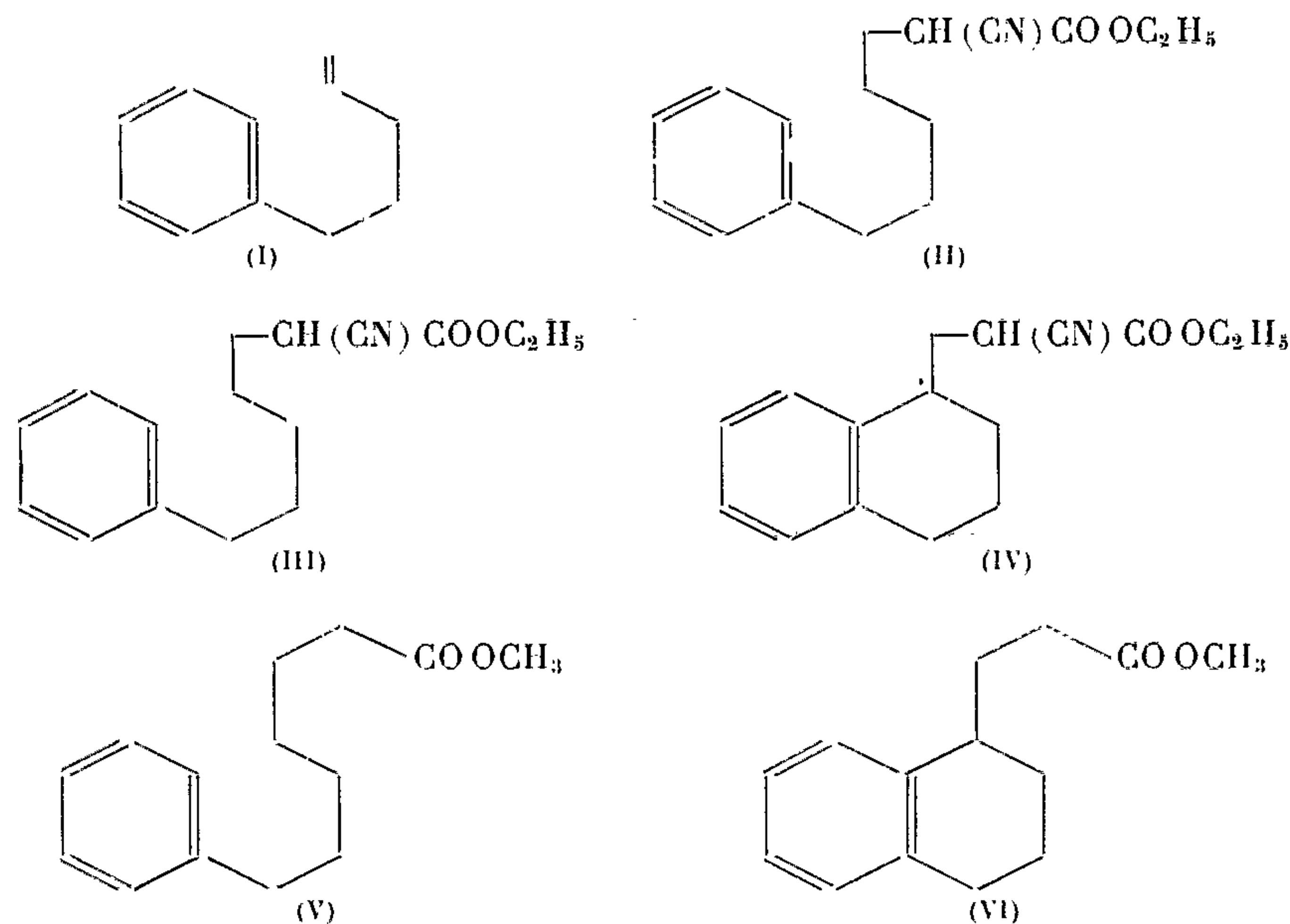
Tout récemment, la cyclisation du radical phényl-4 diméthyl-4.4 valéroyl en diméthyl-4.4 tétralone-1 a été observée ([4]).

Nous avons tenté la cyclisation du phényl-5 cyano-2 valérate d'éthyle par action des peroxydes de benzoyle et de ditertiobutyle en solution, respectivement dans le cyclohexane bouillant et la décaline à 140°. Aucune cyclisation n'a pu être décelée dans ces deux cas.

On pouvait espérer une plus grande réactivité vis-à-vis du noyau benzénique d'un radical non stabilisé par des groupes CN et COOÉt en α. Ainsi, nous avons cherché à faire apparaître en position δ par rapport au noyau aromatique un carbone radicalaire par une réaction d'addition sur une double liaison en $\delta - \varepsilon$, comme, par exemple, sur le phényl-5 pentène-1 (I), (II).

Un travail de M. M. Martin et G. J. Gleicher ([5]) montrait toutefois que l'addition du trichloro-bromo-méthane sur les phényl-3 propène-1, phényl-4 butène-1 et phényl-5 pentène-1 se faisait sans cyclisation du radical intermédiaire. Cependant, on conçoit que le radical intermédiaire préfère enlever un brome à CCl_3Br plutôt que d'attaquer le noyau aromatique. De même, lorsque la décomposition thermique du bis-δ-phényl-valéroyl peroxyde est conduite dans le tétrachlorure de carbone, le produit principal est le chloro-1 phényl-4 butane, alors que dans le benzène la tétraline est formée ([3a]).

Nous avons additionné le cyanacétate d'éthyle sur le phényl-5 pentène-1 en présence de divers initiateurs et avons constaté la formation du produit de simple addition (III) et du produit d'addition-substitution (IV). Les quantités formées ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur (colonne silicones SE 30, 220°) après étalonnage de l'appareil avec des mélanges de composition connue.



Les composés authentiques nécessaires pour l'étude des produits de réaction ont été préparés par des réactions classiques :

— Le cyanoester authentique (III) a été préparé à partir du bromure de phényl-3 propyle transformé par synthèse cyanacétique en acide phényl-5 valérique [(6), (7)] que nous avons réduit en alcool primaire par l'hydrure de lithium et d'aluminium (8). Le tosylate de cet alcool a enfin été condensé avec le cyanacétate d'éthyle à l'aide d'hydrure de sodium pour donner (46 %) le cyanoester (III). $É_{0,02}$ 135-140°, n_D^{23} 1,4940; unique en C. P. P. V. Le cyanoester (III) a été saponifié, décarboxylé en acide phényl-7 heptanoïque [(8 bis), (9), (10), (11)] à partir duquel nous avons préparé le phényl-7 heptanamide par la méthode de Boissonnas (12) : F 88,5-89°,5 (8 bis) non abaissé par mélange avec un échantillon authentique préparé au laboratoire (13); les spectres infrarouges des deux amides sont superposables.

— Le cyanoester authentique (IV) a été préparé à partir du tétraline-1 carboxaldéhyde, obtenu d'après Huisgen et Seidl (14) par la réaction de Darzens sur l'α-tétralone.

Pour obtenir le composé (IV) pur, nous avons utilisé la technique de Alexander et Cope (15) : condensation du tétraline-1 carboxaldéhyde avec le cyanacétate d'éthyle et hydrogénation. On obtient ainsi (55 %) le cyanoester (IV). $É_{0,02}$ 135-140°, n_D^{21} 1,5260; unique en C. P. P. V. Le cyanoester (IV) a été saponifié en diacide (F 102°), puis décarboxylé en monoacide, F 79°,5 (16).

Dans un essai préparatif nous avons saponifié (80 %) le mélange des cyanoesters (III) et (IV), provenant de la réaction radicalaire, en diacides que nous avons ensuite décarboxylés en un mélange des monoacides (73 %). $É_{1,5}$ 150-165°. [Litt. : monoacide non cyclisé, $É_{2,5}$ 156-158° (10), (11).]

Les méthyl-esters obtenus [(V) et (VI)] par action du diazométhane (71 %) ont été séparés par chromatographie en phase vapeur préparative (SE 30, 190°), et les esters purs saponifiés :

— L'un fournit l'acide phényl-7 heptanoïque dont l'amide correspondant fond à 88-89°, point de fusion non abaissé par mélange avec l'amide authenthique [13]; leurs spectres infrarouges sont superposables;

— L'autre fournit l'acide tétralyl-1 propionique (F 78°), identifié à l'acide authentique préparé à partir de (IV).

Lorsqu'on chauffe à 130°, en présence de peroxyde de benzoyle, du phényl-5 pentène-1 dans un excès de cyanacétate d'éthyle, on constate qu'il se forme les deux produits attendus [(III) et (IV)].

Essais.	R. M.			Taux de conversion oléfine (%).	Produits 1-1.							Produits polymères pour 10 g oléfine (g).
							(III).		(IV).			
	Oléfine.	Cyanacétate.	Peroxyde.		Rdt 1 (%).	Rdt 2 (%).	%.	Rdt 2.	%.	Rdt 2.	Rdt 3.	
13......	1	10	0,15	49	22	45	63	29	37	16	55	1,8
14......	1	10	0,30	89	33	37	50	18,5	50	18,5	50	2,7
9......	1	10	1	100	43	43	43	18,5	57	24,5	25	9
11......	1	10	1,5	100	30	30	40	12	60	18	12	13,3
16 (*)...	1	10	0,15	100	60	60	>99	60	< 1	–	–	4,9

R. M. : rapport molaire par rapport au phényl pentène; Rdt 1 : par rapport au phényl pentène de départ; Rdt 2 par rapport au phényl pentène consommé; Rdt 3 : par rapport au peroxyde.
(*) Peroxyde de ditertiobutyle.

Avec peu de peroxyde (0,15 mole par mole d'oléfine et 10 de cyanacétate) on récupère environ la moitié de l'oléfine de départ et il se forme avec un rendement de 45 % (sur l'oléfine consommée) un mélange des deux produits [(III) et (IV)] dans les proportions 63 et 37 %.

Si l'on augmente la proportion molaire peroxyde-oléfine jusqu'à 1 et au-delà, on constate que la quantité de produits lourds augmente beaucoup, que le taux de conversion de l'oléfine atteint rapidement 100 % et que le rapport (III)/(IV) se renverse en faveur du produit cyclisé (essais 13, 14, 9, 11).

Par chauffage à 80° des mêmes réactifs pendant 48 h on obtient à peu près les mêmes résultats.

Si l'on opère dans le benzène avec des quantités équimoléculaires d'oléfine et de cyanacétate, et 0,15 mole de peroxyde, on obtient un mélange complexe contenant très peu de produits 1-1.

Le peroxyde de ditertiobutyle a donné des résultats très différents (essai 16), conduisant avec un rendement de 60 % à une fraction 1-1 comprenant uniquement du produit d'addition simple (III). Par contre,

dans le benzène, le rendement en produits 1-1 tombe à 8 %, mais cette fraction contient 1/4 de produit cyclisé à côté de 3/4 de produit non cyclisé.

L'azo-bis-isobutyronitrile n'a conduit qu'à 6 % de fraction 1-1 presque uniquement composée de produit non cyclisé (III).

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) G. H. WILLIAMS, *Homolytic aromatic substitution*, Pergamon Press, Londres, 1960.
(2) M. JULIA, J. M. SURZUR, L. KATZ, F. LE GOFFIC et C. JAMES, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1106.
(3a) DE LOS F. DE TAR et C. WEIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4296.
(3b) S. WINSTEIN et R. HECK, *Experientia*, 12, 1956, p. 138.
(4) W. H. URRY, D. J. TRECKER et H. D. HARTZLER, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 1663.
(5) M. M. MARTIN et G. J. GLEICHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 233 et 238-242.
(6) P. E. GAGNON et B. NOLIN, *Canad. J. Res.*, 27 B, 1949, p. 742 (C. A., 1950, p. 1907 *i*).
(7) A. G. ANDERSON, J. et H. FRANCIS GRUF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5124.
(8) J. VON BRAUN, *Ber.*, 44, 1911, p. 2872.
(8bis) J. VON BRAUN, *Ber.*, 44, 1911, p. 2878.
(9) H. STAUDINGER et F. MULLER, *Ber.*, 56, 1923, p. 714.
(10) R. HUISGEN, W. RAPP, X. UGI, H. WALZ et I. GLOGGER, *Ann.*, 586, 1954, p. 52.
(11) J. HASE, *Pharm. Bull.* (Japan), 2, 1954, p. 368 (C. A., 1956, p. 11977 *b*).
(12) R. A. BOISSONNAS, *Helv. chim. Acta*, 34, 1951, p. 874.
(13) C. GUEREMY, *Thèse Docteur-Ingénieur*, 15 juin 1964, p. 26.
(14) R. HUISGEN et G. SEIDL, *Ber.*, 96, 1963, p. 2740.
(15) E. R. ALEXANDER et A. C. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 886.
(16) J. VON BRAUN et J. REUTTER, *Ber.*, 59, 1926, p. 1926.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 : dérivés et produits de condensation avec les amines aromatiques.* Note (*) de MM. **Marcel Vaysse** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

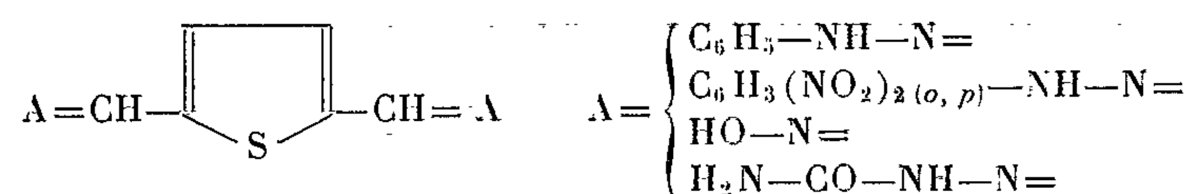
On a préparé le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 par la méthode de Kröhnke et Schmeiss et l'on décrit ses principaux dérivés ainsi que ses produits de condensation avec les amines aromatiques primaires.

La description de la préparation du thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 que nous avons déjà signalée [(1), (2)] fera l'objet d'une communication particulière.

Nous avons utilisé la méthode de Kröhnke et Schmeiss (3) qui nous a permis d'isoler le dialdéhyde avec un rendement de l'ordre de 10 % par rapport au thiophène de départ. Goldfarb et ses collaborateurs isolaient, à la même époque (4), ce dialdéhyde en partant de l'acétal éthylique du thiophène carboxaldéhyde-2 sur lequel ils ont fait agir le butyllithium puis le diméthylformamide; une hydrolyse de l'aldéhyde-acétal ainsi obtenu donnait enfin le dialdéhyde.

Le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 (F_{inst} 118°C, F_{lente} 114°C) se présente en paillettes incolores brillantes qui se subliment facilement.

Il donne avec les réactifs de la fonction aldéhyde des dérivés bien cristallisés de type :



Dans un cas, nous avons pu isoler un produit présentant encore une fonction aldéhyde, la mono(dinitro-2.4 phénylhydrazone) à partir de laquelle nous avons préparé l'oxime correspondante.

1. *Bis-phénylhydrazone.*— F 231°C; aiguilles jaunes. Analyse : $C_{18}H_{16}N_4S$, calculé %, C 67,5; H 5,0; N 17,5; trouvé %, C 67,6; H 5,3; N 17,2.

2. *Bis-(dinitro-2.4 phénylhydrazone).* — F 295°C, déc.; aiguilles rouge orangé. Analyse : $C_{18}H_{12}N_8O_8S$, calculé %, C 43,2; H 2,4; N 22,4; trouvé %, C 43,4; H 2,65; N 22,0.

3. *Mono-(dinitro-2.4 phénylhydrazone).* — F 277°C, déc.; microcristaux orangés. S'obtient à 0°C en n'utilisant qu'une mole de dinitro-2.4 phényl-

hydrazine par mole de dialdéhyde. Analyse : $C_{12}H_8N_4O_5S$, calculé %, C 45,0; H 2,5; N 17,5; trouvé %, C 45,3; H 2,6; N 17,5.

4. *Mono-(dinitro-2.4 phénylhydrazone) monoxime.* — F 231°C, déc.; aiguilles rouge orangé. Analyse : $C_{12}H_9N_5O_5$, calculé %, C 42,98; H 2,68; N 20,39; trouvé %, C 43,5; H 2,8; N 19,8.

5. *Dioxime* [décrite par Goldfarb ([4])]. — F_{lente} 209°C, déc.; 240°C instantané; microcristaux blancs. Analyse : $C_6H_6N_2O_2S$, calculé %, C 42,35; H 3,53; N 16,44; trouvé %, C 41,95; H 3,3; N 16,0.

6. *Bis-semicarbazone.* — Commence à se décomposer à 270°C en tubes. Microcristaux jaune clair. Analyse : $C_8H_{10}N_6O_2S$, calculé %, C 37,79; H 3,94; N 33,07; trouvé %, C 38,3; H 4,15; N 33,20.

Le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 se condense bien avec les amines aromatiques primaires; il suffit de chauffer à l'ébullition la solution dans le minimum d'alcool d'une mole de dialdéhyde et de deux d'amine pour obtenir la précipitation du produit de condensation. Les bases de Schiff ainsi préparées se présentent sous forme de cristaux brillants dont la teinte varie du jaune à l'orange et de formule générale symétrique



L'aniline, les toluidines, la *m*-nitraniline, la *p*-anisidine et l'α-naphtylamine ont été ainsi condensées.

Il est à noter qu'avec l'α-naphtylamine, nous avons également obtenu le dérivé monoaldéhydique



tandis que nous n'avons pu dépasser ce stade dans les mêmes conditions expérimentales avec la *p*-nitraniline. Cette dernière amine a pu être condensée avec les deux fonctions aldéhyde en opérant dans l'acide acétique à l'ébullition. Nous n'avons pas pu condenser l'*o*-nitraniline.

Enfin, nous avons condensé facilement l'amino-4 antipyrine sur les deux fonctions.

Ces bases de Schiff subissent en solution alcoolique avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine une réaction de double échange : on obtient systématiquement la bis-(dinitro-2.4 phénylhydrazone) du dialdéhyde. En outre, tous les composés isolés présentent par dissolution dans l'acide sulfurique pur un phénomène d'intense halochromie.

Le tableau suivant permet de décrire les bases de Schiff symétriques.

				Analyse.					
				Calculé %.			Trouvé %.		
Ar.	Couleur.	F (°C).	Formule.	C.	H.	N.	C.	H.	N.
C_6H_5-	Jaune	208	$C_{18}H_{14}N_2S$	74,48	4,82	9,65	74,1	4,6	9,3
$CH_{3o}-C_6H_4-$	»	126	$C_{20}H_{18}N_2S$	75,47	5,66	8,80	75,5	5,9	8,6
$CH_{3m}-C_6H_4-$	»	176	$C_{20}H_{18}N_2S$	75,47	5,66	8,80	75,2	5,7	8,6
$CH_{3p}-C_6H_4-$	»	228	$C_{20}H_{18}N_2S$	75,47	5,66	8,80	75,7	5,5	8,6
$NO_{2m}-C_6H_4-$	»	252	$C_{18}H_{12}N_4O_4S$	56,84	3,15	14,75	56,75	3,5	14,4
$NO_{2p}-C_6H_4-$	»	231	$C_{18}H_{12}N_4O_4S$	56,84	3,15	14,75	56,6	3,3	14,8
$(CH_3-O)_p-C_6H_4-$ ...	»	230	$C_{20}H_{18}N_2O_2S$	68,6	5,14	8,00	68,4	4,95	7,7
α-naphtyle	Orange	183	$C_{26}H_{18}N_2S$	80,0	4,62	7,18	79,8	4,9	6,9
$CH_3-C=C-$ ... CH_3-N $C=O$ N C_6H_5	Jaune orangé	351	$C_{28}H_{26}N_6O_2S$	65,88	5,10	16,47	65,8	5,0	16,3

En ce qui concerne les deux dérivés monoaldéhydiques signalés plus haut, on a

				Analyse.					
				Calculé %.			Trouvé %.		
Ar.	Couleur.	F (°C).	Formule.	C.	H.	N.	C.	H.	N.
$NO_{2p}-C_6H_4-$	Jaune	193	$C_{12}H_8N_2O_3S$	55,38	3,07	10,76	55,4	3,2	10,6
α-naphtyle	Orange	130	$C_{16}H_{11}NS$	72,45	4,15	5,28	72,1	4,1	5,25

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) M. Vaysse et P. Pastour, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1964, p. 469.

(2) M. Vaysse et P. Pastour, *Bull. Soc. Chim.*, n° 8 *b*, 1964, p. 26.

(3) Krohnke et Schmeiss, *Ber.*, 72, 1939, p. 440.

(4) Rogovik et Goldfarb, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim, 12, 1963, p. 2178.

(*I. N. S. de Chimie Industrielle*
et *Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de la Δ_1-pyrroline.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Yves Corréia**, présentée par M. Henri Heim de Balsac.

Étude de quelques réactions de la méthoxy-2 et de l'éthoxy-2 Δ_1-pyrroline telles que l'alcoolyse, l'aminolyse, l'alkylation et l'hydrogénolyse avec formation respective des dérivés alkoxylés, aminés, alkylés et arylés de la Δ_1-pyrroline.

La pyrrolidone-2 ou pyrrolidinone-2 (I_1), lactame de la butyrolactone, est un produit chimique peu onéreux qui trouve déjà des applications pour la synthèse de composés industriels. En vue de développer les emplois de cette matière première, nous avons envisagé la synthèse de quelques dérivés de la forme lactime ou hydroxy-2 Δ_1-pyrroline (I_2) dont les types représentatifs sont encore très peu nombreux.

Pour ces recherches, on a pris comme matières de départ les dérivés O-méthylé et O-éthylé de l'hydroxy-2 Δ_1-pyrroline, composés facilement accessibles. Le premier, la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline (II, R = CH_3), É 118-120°, s'obtient, en effet, facilement par action du sulfate de méthyle en solution benzénique sur la pyrrolidone-2, comme l'ont déjà indiqué Petersen et Tietze [1], tandis que l'éthoxy-2 Δ_1-pyrroline (II, R = C_2H_5), $C_6H_{11}ON$, É 135-140°, se prépare de la même manière, ainsi que nous l'avons constaté, par action du sulfate d'éthyle sur la pyrrolidone-2.

D'un point de vue purement structural ces composés peuvent être considérés comme des iminoéthers cycliques et l'on a recherché d'abord certaines des réactions de double décomposition caractéristiques de cette dernière catégorie de corps.

a. L'alcoolyse des deux composés précédents est particulièrement facile avec les alcools primaires et les alcoolates alcalins, à 120-140°, et elle aboutit aux alkoxy-2 Δ_1-pyrrolines (II) dont l'alkoxyle correspond à l'alcool utilisé pour l'échange fonctionnel. Dans le tableau I, on donne les caractéristiques de quelques-uns de ces composés obtenus à partir de la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline.

Tableau I.

Alkoxy-2 Δ_1-pyrrolines (II) obtenues par alcoolyse de la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline (II, R = CH_3).

Réactif.	Substituant du produit alkoxylé (II).		Formule brute.	Températures d'ébullition (°C/mmHg).
Éthanol.........	R=C_2H_5	éthoxy	$C_6H_{11}NO$	135-140
n-Propanol......	R=*n*-C_3H_7	*n*-propoxy	$C_7H_{13}NO$	157-160
n-Butanol.......	R=*n*-C_4H_9	*n*-butoxy	$C_8H_{15}NO$	178-180
i-Butanol........	R=*i*-C_4H_9	*i*-butoxy	$C_8H_{15}NO$	170-173
Phénylcarbinol...	R=$CH_2C_6H_5$	benzyloxy	$C_{11}H_{13}NO$	143/19
Éthanolamine....	R=$(CH_2)_2NH_2$	amino-2 éthoxy	$C_6H_{12}N_2O$	186/26

b. L'aminolyse des alkoxy-2 Δ_1-pyrrolines précédentes et, en particulier de la méthoxy-2 et de l'éthoxy-2-Δ_1-pyrroline est facile puisqu'il suffit de mettre ces corps en contact, à froid, avec l'ammoniac, les amines primaires et secondaires ou leurs chlorhydrates, pour obtenir les amino-2 Δ_1-pyrrolines correspondantes (III_1). Dans le tableau II on trouvera les caractéristiques de quelques amino-2 Δ_1-pyrrolines préparées suivant ce procédé.

TABLEAU II.

Amino-2 Δ_1-pyrrolines (III_1) *obtenues par aminolyse de la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline* (II, $R = CH_3$).

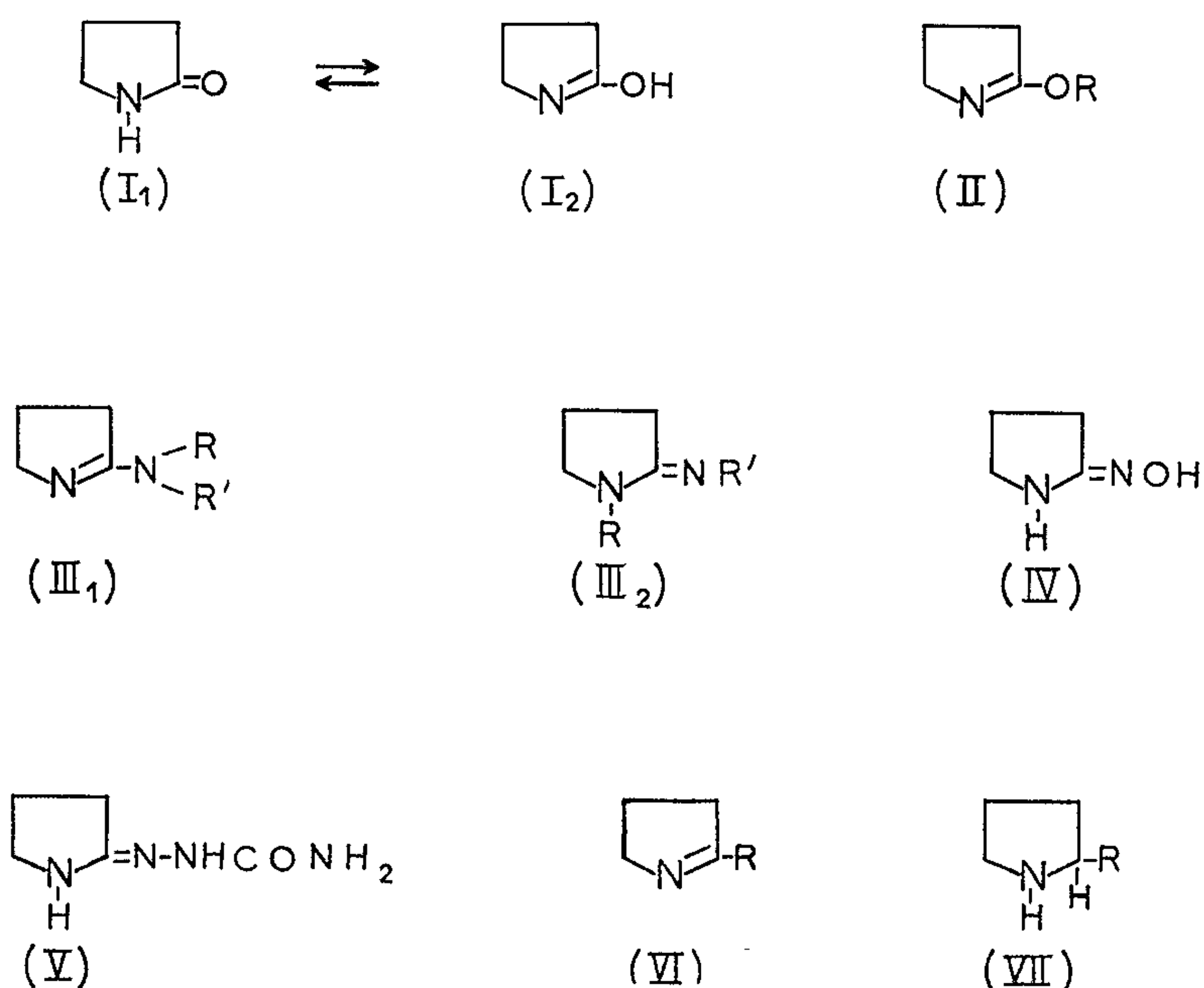
Réactif : Amine libre ou chlorhydrate.	Substituant du produit aminé (III_1).		Formule brute.	Températures de fusion et d'ébullition (°C).
Ammoniac.....	Amino	$R=R'=H$	$C_4H_8N_2$	F_{inst} 84
Méthylamine...	Méthylamino	$R=H, R'=CH_3$	$C_5H_{10}N_2$	$É_{25}$ 115, F_{inst} 95
Éthylamine....	Éthylamino	$R=H, R'=C_2H_5$	$C_6H_{12}N_2$	$É_{20}$ 110, F_{inst} 91-92
n-Propylamine..	*n*-Propylamino	$R=H, R'=n\text{-}C_3H_7$	$C_7H_{14}N_2$	$É_{15}$ 113, F_{inst} 77
i-Propylamine...	*i*-Propylamino	$R=H, R'=i\text{-}C_3H_7$	$C_7H_{14}N_2$	$É_{20}$ 100, F_{inst} 98
n-Butylamine...	*n*-Butylamino	$R=H, R'=n\text{-}C_4H_9$	$C_8H_{16}N_2$	$É_{18}$ 130-131, F_{inst} 50
Aniline........	Phénylamino	$R=H, R'=C_6H_5$	$C_{10}H_{12}N_2$	F_{inst} 194
Allylamine.....	Allylamino	$R=H, R'=C_3H_5$	$C_7H_{12}N_2$	$É_{20}$ 120
Diméthylamine.	Diméthylamino	$R=R'=CH_3$	$C_6H_{12}N_2$	$É_{45}$ 92-95
Diéthylamine...	Diéthylamino	$R=R'=C_2H_5$	$C_8H_{16}N_2$	$É_{25}$ 98-101
Pyrrolidine....	Pyrrolidino	$R, R' = \langle CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 \rangle$ (CH₂—CH₂ liés)	$C_8H_{14}N_2$	$É_{30}$ 128
Pipéridine.....	Pipéridino	$R, R' = \langle CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 \rangle CH_2$	$C_9H_{16}N_2$	$É_{2,5}$ 90-91
Morpholine....	Morpholino	$R, R' = \langle CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 \rangle O$	$C_8H_{14}N_2O$	$É_{15}$ 127-130

Une différence s'impose toutefois entre les structures des corps obtenus avec les amines primaires et secondaires. Les premières fournissent, en effet, des alkyl (ou aryl) amino-2 Δ_1-pyrrolines (III_1) pouvant être en équilibre tautomérique avec les alkyl (ou aryl) imino-2 pyrrolidines (III_2, $R = H$). Avec les amines secondaires, il est bien évident qu'une telle tautomérie ne peut exister et que seule la structure amino-2 Δ_1-pyrroline (III_1) est admise.

En relation avec l'aminolyse on mentionnera encore les réactions de l'hydroxylamine, du semicarbazide et des hydrazines sur les alkoxy-2 Δ_1-pyrrolines qui fournissent des dérivés substitués du même type que ceux obtenus avec les amines primaires.

Par exemple, la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline réagit, à froid dans l'alcool, avec l'hydroxylamine pour donner l'oxime de la pyrrolidone-2 (IV), $C_4H_8N_2O$, F_{inst} 160°, comme on l'a vérifié en identifiant le produit avec la pyrrolidone oxime-2 obtenue avec le chlorhydrate d'hydroxylamine

et la thiopyrrolidone-2 ([2]). Avec le chlorhydrate de semi carbazide, on obtient, à froid dans l'alcool, de la même manière, la semi carbazone de la pyrrolidone (V), $C_5H_{10}N_3O$, F_{inst} 232°. Les hydrazines donnent des hydrazones comme on l'indiquera dans une publication ultérieure.



c. Les organomagnésiens mixtes alkylés et arylés provoquent une réaction d'échange fonctionnel avec les alkoxy-2 Δ_1-pyrrolines puisqu'ils fournissent, au reflux du benzène, les alkyl et aryl-2 Δ_1-pyrrolines (VI). Quelques produits signalés dans le tableau III ont été obtenus de cette manière et plus spécialement avec la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline.

TABLEAU III.

Alkyl (ou aryl)-2 Δ_1-pyrrolines (VI) *obtenues par action des organomagnésiens sur la méthoxy-2 Δ_1-pyrroline* (II, R=CH_3).

Réactif.	Substituant du produit alkylé ou arylé (VI).	Formule brute.	Température d'ébullition (°C).
Iodure de méthylmagnésium	R=CH_3 méthyl	C_5H_9N	É 106
Bromure d'éthylmagnésium	R=C_2H_5 éthyl	$C_6H_{11}N$	É 127-129
Bromure de *n*-propylmagnésium.	R=*n*-C_3H_7 *n*-propyl	$C_7H_{13}N$	É 148-150
Bromure de phénylmagnésium...	R=C_6H_5 phényl	$C_{10}H_{11}N$	É 245-247

d. Parmi les transformations que peuvent subir les composés obtenus, l'hydrogénation est particulièrement intéressante. Pour le moment, les seuls composés ayant subi cette réaction sont les alkoxy-2 Δ_1-pyrrolines (II) et les alkyl (ou aryl)-2 Δ_1-pyrrolines (VI).

Les premières traitées par l'hydrogène, à froid, en présence de platine au sein de l'acide acétique, se transforment toutes, par hydrogénolyse,

en la pyrrolidine (VII, R = H), É 88-89°. Mentionnons encore que ce composé peut être obtenu directement par réduction de la pyrrolidone-2 par le tétrahydruroaluminate de lithium dans le tétrahydrofuranne.

Quant aux alkyl (ou aryl)-2 Δ_1-pyrrolines (VI), soumises, elles aussi, à l'action de l'hydrogène en présence de platine, elles se transforment en les alkyl-2 (ou aryl)-2 pyrrolidines (VII) correspondantes. Les produits obtenus figurent dans le tableau IV. Il est à noter que ces pyrrolidines ont été déjà obtenues par hydrogénation totale des pyrroles substitués correspondants.

TABLEAU IV

Alkyl (ou aryl)-2 pyrrolidines (VII) obtenues par hydrogénation des alkyl (ou aryl)-2 Δ_1-pyrrolines (VI).

Δ_1-Pyrroline hydrogénée (VI).	Pyrrolidine (VII). obtenue.	Formule brute.	Température d'ébullition (°C).
Méthyl	$R=CH_3$ méthyl	$C_5H_{11}N$	É 96
Éthyl	$R=C_2H_5$ éthyl	$C_6H_{13}N$	É 119-123
n-Propyl	$R=n\text{-}C_3H_7$ propyl	$C_7H_{15}N$	É 145-147
Phényl	$R=C_6H_5$ phényl	$C_{10}H_{13}N$	É 240

Certains composés préparés sont doués de propriétés stabilisantes vis-à-vis des solvants chlorés.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) S. PETERSEN et TIETZE, *Ber.*, 90, 1957, p. 920.
(2) H. BEHRINGER et H. MEIER, *Ann.*, 607, 1957, p. 67.

(Laboratoire de Chimie industrielle, Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris, 3e.)

GÉOLOGIE. — *Extension d'un grand complexe charnockitique en Afrique centrale.* Note (*) de MM. **Jacques Delhal** et **Carlos Fieremans**, transmise par M. Paul Fourmarier.

En Afrique centrale, un complexe charnockitique précambrien déjà connu dans le Sud-Kasai s'étend sur une distance de 1200 km, des environs de la côte atlantique en Angola, jusqu'à l'Est du méridien de 24°E.

On sait depuis quelques années qu'il existe au Sud-Kasai un vaste complexe gabbro-noritique et charnockitique appartenant au vieux socle précambrien. Il a été décrit dans plusieurs publications ([1]) traitant de la région de Luiza comprise entre les 7e et 8e parallèles Sud, la rivière Kasai et le 23e méridien Est ([2]).

Dans cette région, le complexe est composé de trois zones lithologiquement distinctes : *a.* une zone septentrionale, constituée principalement de roches gabbro-noritiques diverses; *b.* une zone méridionale, séparée de la première par une limite franche et formée essentiellement de charnockites, d'enderbites et de granulites; *c.* une zone qui prolonge vers l'Est les deux premières et qui est formée de roches amphiboliques et gneissiques résultant d'une migmatitisation partielle et d'une rétromorphose des roches gabbro-noritiques et charnockitiques. Dans la même région, le *massif de Lueta* situé au Nord-Ouest du complexe gabbro-noritique et traversé par la rivière Kasai est un massif principalement amphibolitique qui est, lui aussi ([1]), une partie rétromorphosée du complexe gabbro-noritique.

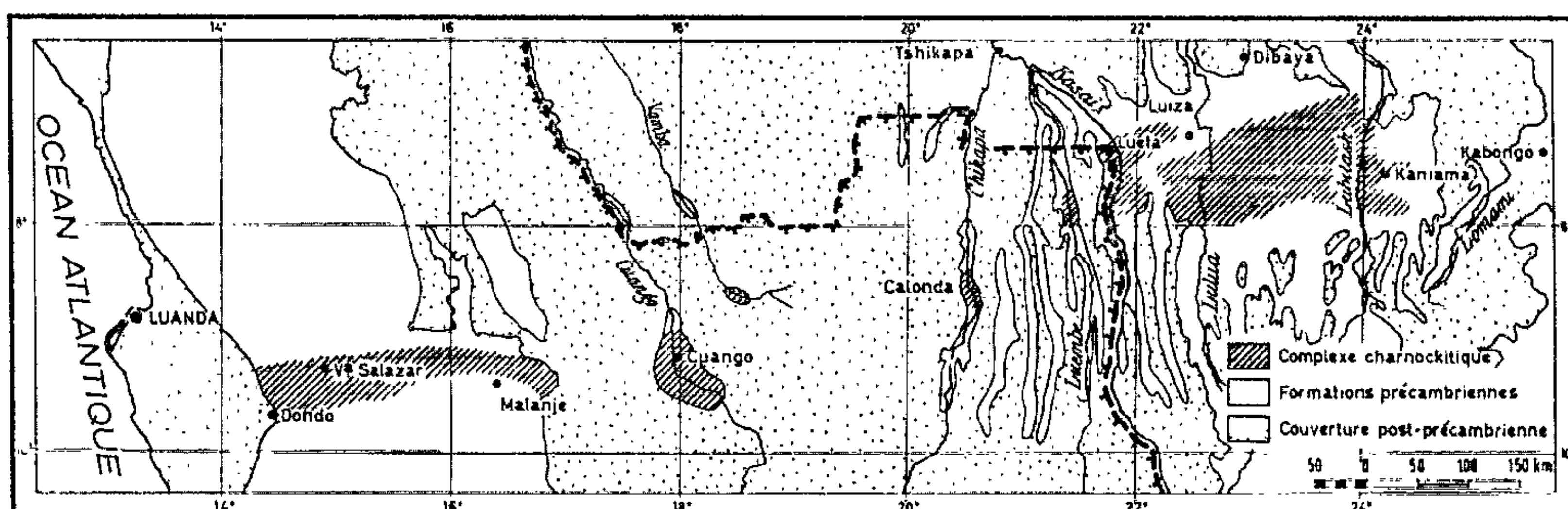
Vers le Nord, la zone gabbro-noritique est séparée du très vaste *complexe granitique et migmatitique de Dibaya* par deux bandes de terrain relativement étroites, le *complexe métasédimentaire de Luiza* et le *complexe sédimentaire et volcanique de la Lulua.* Au Sud de la zone charnockitique s'étend également un vaste complexe de granites et de gneiss migmatitiques. Toutes ces formations appartiennent au Précambrien.

L'orientation généralement Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est des différentes lignes structurales est commune à l'ensemble des formations de la région. C'est le cas notamment des limites du complexe et des zones méridionale et septentrionale dont il est composé.

Le complexe gabbro-noritique et charnockitique résulte de la mise en place d'une importante masse basique et de la charnockitisation (datée à $\pm$ 2 600 m. a.) d'un socle partiellement sédimentaire à l'origine. Une partie du complexe, à savoir la zone amphibologneissique et le massif de Lueta, a été par la suite migmatitisée localement et rétromorphosée en mésozone, puis en épizone, et finalement reprise en certains points

de bordure par les granitisations et le métamorphisme (ce dernier daté à ± 2100 m. a.) liés à l'orogenèse qui a affecté le complexe sédimentaire de Luiza. Le complexe granitique et migmatitique de Dibaya aurait pour substrat des formations de l'âge des charnockites, mais aurait été influencé par la ou les granitisations luiziennes. Quant aux gneiss migmatitiques situés au Sud du complexe charnockitique, ils pourraient aussi résulter de ces granitisations luiziennes.

Prolongement vers l'Est. — Des travaux inédits ont montré que, sauf en ce qui concerne les formations peu métamorphiques plus jeunes que le complexe de Luiza, on peut étendre vers l'Est jusqu'au 24ᵉ méridien



l'esquisse géologique exposée plus haut. Toutefois, dans cette région, le complexe paraît représenté principalement sinon entièrement par des faciès plus ou moins rétromorphosés. Mais à l'Est du 24ᵉ méridien et à l'Ouest de la rivière Lomami, un ensemble de roches décrit autrefois par A. Beugnies ([3]) a les caractères propres aux gabbros noritiques et aux charnockites.

A l'Est du Lomami, des formations plus jeunes masquent le soubassement auquel appartient le complexe charnockitique.

Prolongement vers l'Ouest. — Les levés que l'un des auteurs (C. F.) a effectués, en 1959, en Angola, dans une région comprise entre la rivière Cuango et la rivière Kasai, et les travaux de plusieurs géologues portugais ([4]) dans la région de Dondo, Salazar, Malanje, permettent de constater que le complexe gabbro-noritique et charnockitique du Kasai-Lomami s'étend vers l'Ouest jusqu'à proximité de la côte atlantique. Nous donnons ci-dessus la coupe Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est qui va de la côte, entre les 9ᵉ et 10ᵉ parallèles Sud, à la rivière Kasai, entre les 7ᵉ et 8ᵉ parallèles Sud.

a. De la côte, au Sud de Loanda, jusqu'aux environs du 14°30′ E, la zone côtière est occupée par des formations d'âge crétacé et plus récentes.

b. Du 14°30′ E au 17° E (région de Salazar et de Malanje) une bande continue de « complexe de base » allongée Ouest-Est est dégagée de sa couverture de terrains précambriens peu métamorphiques. Elle est

constituée, selon les auteurs portugais, de roches de caractère charnockitique. Il n'est pas signalé de roches comparables dans le complexe de base affleurant au Nord et au Sud de cette bande.

c. Du 17° E jusqu'à l'Ouest du 18° E, le socle cristallin est couvert par des terrains non métamorphiques principalement post-précambriens.

d. Autour du poste de Cuango (18°E, 9°10′ S), une vaste boutonnière dans ces terrains fait apparaître des roches semblables aux roches charnockitiques de la région de Luiza-Musodi, ainsi que des gneiss non charnockitiques, qui sont mylonitisés probablement au passage d'une faille, mais dont la relation avec les roches charnockitiques n'est pas établie.

Si, de cette boutonnière, on descend la rivière Cuango vers le Nord, on passe à un socle granito-gneissique lardé d'amphibolites à pyroxène comparable à certaines parties du complexe granitique et migmatitique de Dibaya. Au Sud de la boutonnière, le pays paraît entièrement recouvert de dépôts post-précambriens.

e. De la rivière Cuango à la rivière Kasai, le socle est caché par des dépôts de couverture et n'apparaît que dans le fond des vallées importantes. A la rivière Vamba (18°30′ E, 8°30′ S), on note une roche qui ne diffère pas d'un des faciès rétromorphosés de Luiza-Musodi. A la rivière Chicapa, région de Calonda (20°30′ E, 8°30′ S), on a relevé divers faciès charnockitiques et gabbro-noritiques. Enfin, suivant le cours de la rivière Luembe (21°25′ E), une coupe allant du 7°20′ S au 8°S montre la même succession qu'à l'Est de la rivière Kasai, dans la région de Luiza-Musodi, mais décalée vers le Sud par une grande faille transversale. Les formations cartographiées par Freire de Andrade ([2]) comme « complexe de base » et « Kibara inférieur » sont en grande partie l'équivalent du massif de Lueta. L'état des connaissances plus au Sud est insuffisant pour poursuivre le parallélisme avec la région-type voisine, et notamment pour savoir si le complexe gabbro-noritique et charnockitique non modifié affleure au Sud du 8e parallèle.

Conclusions. — On a constaté le caractère charnockitique, originel ou rétromorphosé, de tous les affleurements de socle situés suivant une coupe partant du voisinage de la côte atlantique de l'Angola à la latitude moyenne de 9°30′ S et aboutissant au Congo à l'Est du 24e méridien Est, à la latitude moyenne de 7°30′ S.

Bien que la coupe dans sa partie angolane soit interrompue par de grandes étendues de formations de couverture, la constance des caractères des roches du socle permet de supposer que le complexe charnockitique s'étend sans discontinuité sur une distance de 1200 km au moins.

L'allongement d'Ouest en Est du complexe charnockitique est partiellement établi par l'orientation des structures et par la nature granito-gneissique des formations situées au Nord et au Sud de la bande, qui résultent en partie au moins de la granitisation du socle contemporain

des charnockites. De telle sorte que la bande de roches charnockitiques n'est probablement qu'une zone du socle ancien ayant échappé aux granitisations et migmatitisations subséquentes, sans qu'il soit possible d'établir jusqu'où s'étendaient primitivement, dans ce socle, les faciès charnockitiques.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) C. A. RIBEIRO DE ALBUQUERQUE et C. S. F. GOMES, *Publ. Mus. lab. min. geol. Univ, Coimbra*, Mem. et Not., 53, 1962, p. 53-73.

([2]) C. FREIRE DE ANDRADE, *Publ. Cult. Diamang*, 17, 1953, Lisboa.

([3]) A. BEUGNIES, *Inst. roy. col. belge*, 23, 1953, Mém. in-8°, fasc. 1, *Sc. nat. et méd.*

([4]) J. DELHAL, *Ann. Mus. roy. Afr. centr.*, 45, 1963, 83 pages, in-8°, Sc. géol.

([5]) *Carte géologique du Congo, Feuille Luiza* (S 8/22) et *Musodi* (S 8/21, partie orientale) au 1/200 000, et *Notice explicative*, 1964.

(*Musée royal de l'Afrique centrale, Tervuren, Belgique.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Conséquences logiques de la bio-rhexistasie sur le chimisme des mers anciennes et sur les sédiments qu'elles ont engendrés.* Note (*) de M. **Henri Erhart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les publications les plus modernes en matière de sédimentologie marine s'appuient normalement sur les observations qu'on peut faire de nos jours pour essayer de comprendre les phénomènes qui ont pu se passer dans les mers des différentes époques géologiques. Or, il n'est pas évident que les conditions actuelles existant à la surface de notre planète soient l'image exacte et permanente de celles qui ont dû exister à certaines époques géologiques. Et précisément le concept de la bio-rhexistasie [1] invoque les variations du couvert végétal des continents et de la pédogenèse comme responsables des variations du chimisme des mers anciennes et de la nature des sédiments qu'elles ont engendrés.

Voici, brièvement énuméré, le schéma des conséquences logiques d'une période de biostasie et d'une période de rhexistasie.

Biostasie. — Développement maximal de la couverture végétale sur tous les continents, dans les limites imposées par la climatologie. — Altération pédogénétique intense, conduisant dans les régions tropicales humides à des sols latéritiques de 100 m d'épaisseur (phase résiduelle). — Évacuation vers la mer d'une phase migratrice d'importance proportionnelle (K, Na, Ca, Mg, Si *pro parte*). — Développement luxuriant des organismes utilisant le calcium, le magnésium et le silicium pour la construction de leurs tests, d'où sédimentation biochimique intense. — Saturation progressive de l'eau de mer en calcium d'abord, en magnésium ensuite, conduisant à des dépôts purement chimiques de calcaires, de calcaires magnésiens et de dolomies, ces dernières pouvant résulter dans certains cas d'un apport particulièrement important de magnésium par les eaux continentales (altération de péridotites, à côté de basaltes ou de granites, par exemple). — Sédiments détritiques en général peu importants, leur masse dépendant essentiellement de l'intensité variable du couvert végétal et de sa fonction antiérosive dans les différents paysages phytogéographiques.

Rhexistasie. — Raréfaction ou disparition complète du manteau végétal sur d'immenses surfaces de la planète. — Érosion intense et remaniement de toute la phase résiduelle de la période biostasique précédente, d'où sédimentation argileuse et détritique considérable. — Altération pédogénétique extrêmement diminuée sur les surfaces continentales. Les fleuves drainent vers la mer des eaux très pauvres en éléments dissous. — La sédimentation calcaire ne peut être que biochimique, et résulte de la capacité qu'ont les organismes de concentrer les éléments chimiques nécessaires

à l'édification de leurs tests à partir de solutions relativement pauvres en ces éléments. — Sous-saturation progressive de l'eau de mer en calcium et magnésium, par suite des apports trop faibles provenant des continents, et insuffisants pour compenser la soustraction due à la sédimentation biochimique.

Le point de vue nouveau que le concept de la bio-rhexistasie voudrait introduire dans l'étude des problèmes sédimentologiques, réside principalement dans la notion d'alternance, au cours des époques géologiques, de périodes de sursaturation, avec des périodes de sous-saturation. Ces conditions sont très différentes de celles d'aujourd'hui, où nous nous trouvons, pourrait-on dire, dans une situation intermédiaire entre une biostasie et une rhexistasie généralisées, par le fait de l'action anthropique qui a privé de sa couverture végétale naturelle, et souvent désertifié, de vastes régions de notre planète. Ceci se traduit dans la composition actuelle de l'eau de mer par une diminution du taux d'éléments dissous arrivant à la mer et par une composition anormale de l'eau de mer par rapport à celle qu'elle aurait dû présenter si l'homme n'était pas intervenu. En fait, l'eau des mers actuelles se trouve généralement à la limite de saturation pour ce qui concerne le calcium, mais elle est largement sous-saturée en magnésium.

D'un point de vue scientifique très général, il ne paraît donc pas possible de remonter au passé géologique à partir des données actuelles, et il convient de faire d'expresses réserves sur l'utilisation qu'on a pu faire en sédimentologie des données de Clarke ou de celles publiées par des géochimistes modernes, sur la composition des mers actuelles et les apports provenant des rivières et des fleuves.

Parmi les utilisations trompeuses faites de ces données, il faut ranger, me semble-t-il, la détermination des paléotempératures, déduites du rapport Ca/Mg dans les sédiments, et des indices de solubilité de $CaCO_3$ et de $MgCO_3$, en fonction de la température ([2]). Il semble évident que ce n'est pas la température à elle seule qui a pu régler la précipitation ou la non-précipitation des calcaires, des calcaires magnésiens et des dolomies. Ce qui a dû être déterminant en première ligne, c'est l'importance variable des apports en calcium et en magnésium que les fleuves et rivières ont pu fournir aux océans, c'est-à-dire la concentration variable en ces éléments qui a pu s'établir dans le bilan mondial des mers anciennes aux différentes époques géologiques.

Si nous arrivons à la conclusion qu'une sursaturation a dû nécessairement s'établir en période de biostasie, et qu'une sous-saturation a dû caractériser les périodes de rhexistasie, il semble logique d'admettre qu'un certain petit déphasage ou retard puisse exister entre la période de sédimentation calcomagnésienne, purement chimique, et la période biostasique continentale qui en théorie pouvait lui donner naissance. A partir d'une période de rhexistasie, responsable d'une sous-saturation

plus ou moins prononcée des eaux marines, il a dû s'écouler nécessairement un certain laps de temps, avant qu'une période de biostasie continentale puisse arriver à une sursaturation du milieu océanique. Il est donc nécessaire d'entrevoir une évolution progressive du chimisme des mers et de penser qu'entre les deux périodes il y a tout le domaine de la sédimentation biochimique, variable suivant les conditions écologiques (température, profondeur de l'eau, salinité, etc.). Cependant, le retard apporté à une reconcentration des eaux marines après une période de rhexistasie ne peut avoir été que de très courte durée, comparée à l'échelle des temps géologiques. Pour le calcium et le magnésium, il ne pourra s'agir que de quelques milliers ou dizaines de milliers d'années. Là où le retard peut atteindre la proportion des temps géologiques, c'est lorsqu'une orogenèse importante vient bouleverser les conditions climatiques et phytogéographiques. Un exemple frappant de ce genre nous est fourni par l'époque permo-carbonifère ([3]).

Dans la présente Note, j'ai dû me borner à évoquer les conséquences de la bio-rhexistasie, en ce qui concerne la sédimentation calcaire et calco-magnésienne. Mais il serait encore plus important d'examiner les conséquences sédimentologiques qu'ont pu entraîner les apports de potassium et de sodium, en période de biostasie et en période de rhexistasie. La différence dans le taux des apports à chacune des périodes est encore bien plus grande que pour le calcium et le magnésium, et la répercussion sur le chimisme des mers anciennes bien plus incisive, notamment en ce qui concerne la réaction du milieu et ses répercussions sur la vie des organismes marins.

Mais ce qu'il me paraît essentiel de souligner pour l'instant, c'est que le milieu marin n'a pas pu être un milieu de composition stable à travers les époques géologiques. Les bio-rhexistasies continentales ont inéluctablement entraîné des bio-rhexistasies marines. Tout le monde organique, aussi bien continental que marin, en a accusé les conséquences.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(¹) H. Erhart, *La Genèse des sols en tant que phénomène géologique. Biostasie et Rhexistasie*, Masson et C[ie], 1956, Paris.

(²) Rh. W. Fairbridge, *The importance of limeston and is's* Ca/Mg *content to Palæoclimatology* (*Proc. Palæocl. Conf.*, Newcastle, John Wiley, New York, 1963).

(³) *Colloque sur l'époque permo-carbonifère et la genèse des charbons*, 1963 (*C. R. Soc. de Biogéographie*, n[os] 335-336-337, Paris).

(*Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de la Biosphère de l'École Pratique des Hautes Études,*
11, *place Adolphe-Chérioux, Paris*, 15[e].)

BOTANIQUE. — *Sur le cycle évolutif du* Leathesia difformis (*L.*) *Aresch.* Note (*) de M. **Pierre Dangeard**, Membre de l'Académie.

Le *Leathesia difformis* (L.) Areschoug est une Phéophycée fort commune en France et classée dans la famille des Corynophléacées.

La reproduction a été étudiée par Thuret (1850) qui observa des sporocystes de deux sortes, pluriloculaires et uniloculaires, mais c'est beaucoup plus tard que la culture des zoospores fut entreprise par Sauvageau (1925), Dammann (1930) et Kylin (1933). Les résultats obtenus par ces auteurs étant très fragmentaires et peu concordants comme le souligne G. Hamel (1939), nous avons repris ces cultures récemment. En voici le résumé brièvement rapporté.

Chez les *Leathesia* étudiés originaires de Roscoff (octobre 1962) ou de Guéthary (avril 1963), les zoospores des sporocystes uniloculaires ont germé directement en donnant des thalles myrionématoïdes, étoilés, à petites cellules, sur lesquels se différencient des coussinets très denses (*fig.* 1, *pl.* I) hérissés de sporocystes pluriloculaires en général linéaires et à une seule série de logettes. Il n'a pas été observé de copulation entre les zoospores de ces sporocystes et leur germination a fourni de nouveaux pléthysmothalles conformes aux premiers et pareillement fertiles (*fig.* 3 et 4,) *pl.* I.

En 1964 des *Leathesia* originaires de Guéthary (avril, mai, juin) et porteurs de sporocystes uniloculaires ont donné des zoospores germant directement et aussi une certaine proportion d'éléments à deux plastes et à deux stigmas que nous interprétons comme des zygotes, mais la copulation elle-même n'a pas été observée. Des lames de culture ensemencées avec un ensemble de ces zoospores et de ces zygotes ont donné les mêmes pléthysmothalles myrionématoïdes à sporocystes pluriloculaires que nous connaissions déjà (*fig.* 1, *pl.* I), mais aussi des thalles de *Leathesia* qui ont pu être suivis en culture jusqu'à une taille de près d'un millimètre (*fig.* 3, *pl.* II). Des générations successives des pléthysmothalles fertiles ont été obtenues. Aucune n'a formé de *Leathesia.*

Des *Leathesia* récoltés à Guéthary au mois de juin portaient des sporocystes pluriloculaires dont les zoospores servirent à établir des cultures en 1963 et en 1964. En outre, des *Leathesia* récoltés à Gatteville (Manche), fin juillet 1964, étaient dans le même cas et furent utilisés. Ces cultures produisirent des pléthysmothalles myrionématoïdes très comparables à ceux que nous connaissions provenant des sporocystes uniloculaires (*fig.* 1, *pl.* II). D'autre part, ces pléthysmothalles formèrent des branches surélevées qui se garnirent de sporocystes pluriloculaires et, peu après, des coussinets évoluant en jeunes thalles de *Leathesia*, c'est-à-dire en

plantules. Toutefois, il apparaît que certains pléthysmothalles peuvent avoir un caractère uniquement protonémique ne formant que des plantules, tandis que d'autres produisent exclusivement des sporocystes.

De ces observations il résulte que les *Leathesia* de la nature, dont les organes reproducteurs sont des sporocystes uniloculaires ou pluriloculaires (parfois coexistant sur un même thalle), donnent des pléthysmothalles morphologiquement semblables, myrionématoïdes et capables de se multiplier au moyen de sporocystes pluriloculaires.

Une certaine différence se manifeste toutefois car les pléthysmothalles venant des spores de sporocystes uniloculaires ont généralement des sporocystes linéaires unisériés, associés en coussinets fertiles, tandis que ceux provenant des zoospores de sporocystes pluriloculaires ont des sporocystes généralement plus courts, un peu coniques et parfois plurisériés à la base, surtout développés sur des branches surélevées (branches chenillées), mais pouvant aussi donner des coussinets fertiles comme dans le premier cas.

Ces pléthysmothalles, quelle que soit leur origine, peuvent aussi produire des plantules, c'est-à-dire de jeune *Leathesia*. Toutefois, dans la descendance des sporocystes uniloculaires, les plantules dérivent sans doute, non de zoospores (à moins de supposer qu'elles soient non réduites et diploïdes), mais de zygotes résultant de la copulation entre ces zoopores (agissant donc comme gamètes), tandis que dans l'autre cas elles dérivent de zoospores diploïdes.

Les pléthysmothalles de *Leathesia*, quelle que soit leur provenance, ont donc la faculté de se multiplier et de fournir des générations successives au moyen de sporocystes pluriloculaires, mais les uns sont probablement haploïdes (ils pourraient donc être des prothalles) et les autres diploïdes. D'ailleurs, seuls les pléthysmothalles venant des sporocystes pluriloculaires des *Leathesia* de la nature conservent la faculté de former des plantules au cours des générations dérivées (*fig.* 2, *pl.* II). Les pléthysmothalles provenant des zoospores de sporocystes uniloculaires n'en ont jamais

Explication des Planches.

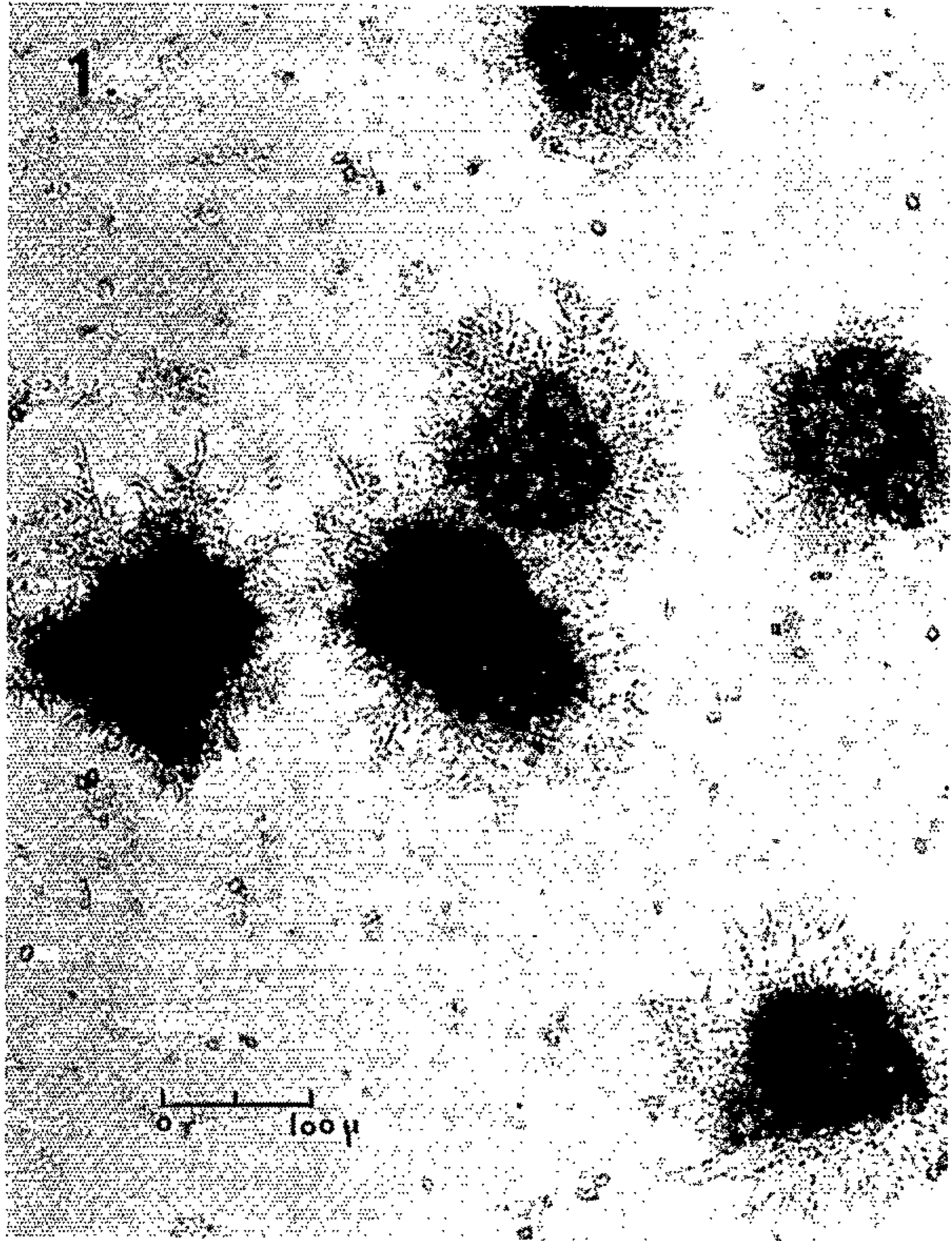
Planche I.

Fig. 1. — *Leathesia* de Guéthary, pléthysmothalles venant de zoospores de sporocystes uniloculaires, âgés de 17 jours. Ils sont myrionématoïdes et ils ont différencié un coussinet.

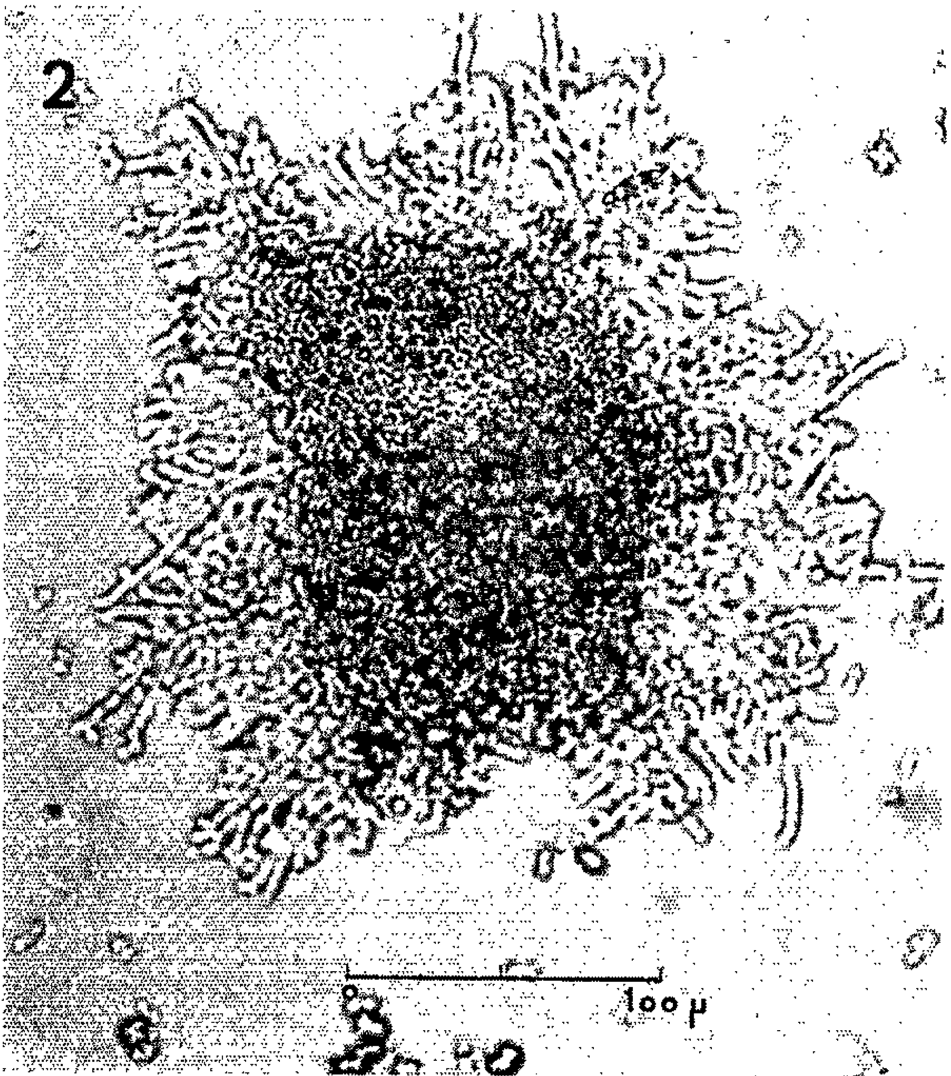
Fig. 2. — *Leathesia* de Guéthary, pléthysmothalle de la culture précédente, plus grossi, dont le coussinet est devenu fertile (sporocystes pluriloculaires). De très jeunes germinations d'une deuxième génération peuvent se voir dans le voisinage.

Fig. 3. — *Leathesia* de Guéthary, pléthysmothalles de deuxième génération, âgés de 10 jours.

Fig. 4. — *Leathesia* de Guéthary, pléthysmothalles flottants de deuxième génération; ils forment des glomérules hérissés sur leur pourtour de filaments végétatifs et de sporocystes pluriloculaires linéaires.


1
0
100 μ


3
0
100 μ


2
0
100 μ

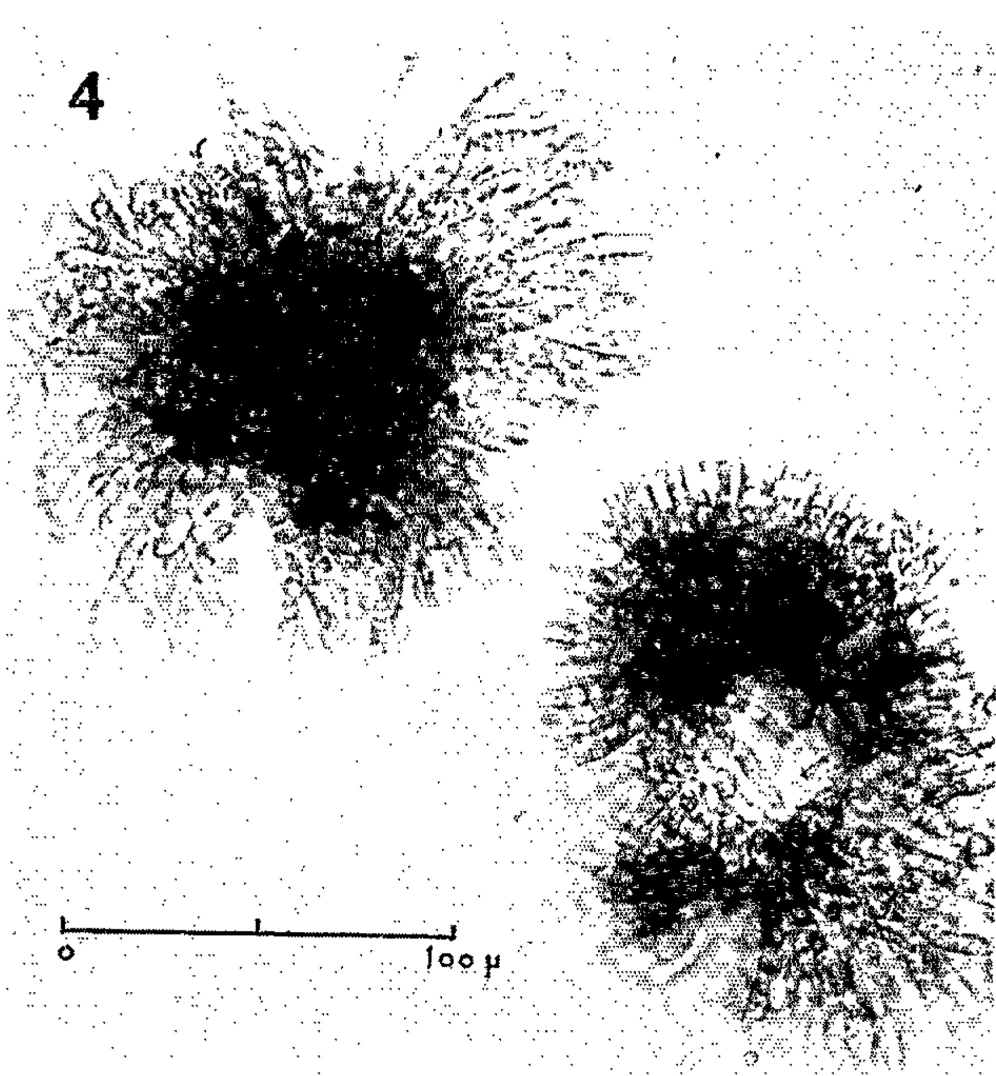

4
0
100 μ

PLANCHE II.

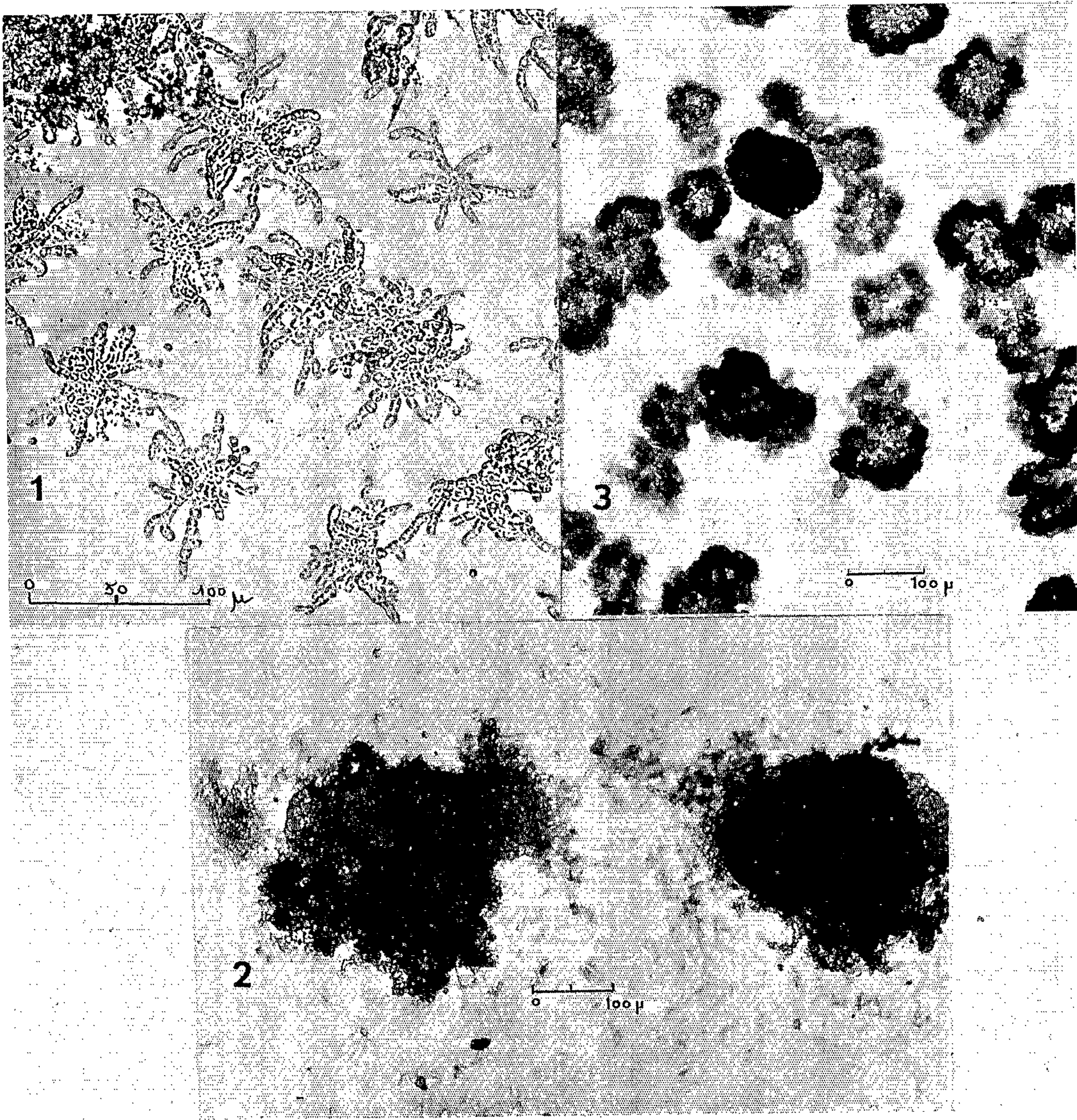


Planche II.

Fig. 1. — *Leathesia* de Guéthary, pléthysmothalles venant de zoospores des sporocystes pluriloculaires, âgés de 6 jours; ils sont étoilés (comparer avec ceux venant de sporocystes uniloculaires en deuxième génération, *pl.* I, *fig.* 3).

Fig. 2. — *Leathesia* de Gatteville, deux pléthysmothalles de deuxième génération venant, à l'origine, de sporocystes pluriloculaires; formation de jeunes *Leathesia* (région très foncée).

Fig. 3. — *Leathesia* de Guéthary, pléthysmothalles âgés de 14 jours venant de zoospores des sporocystes uniloculaires; ils sont fertiles avec des coussinets irréguliers à sporocystes pluriloculaires; on note la présence d'un jeune thalle de *Leathesia* (à contour plus régulier et très foncé).

produit et cela jusqu'à la septième génération que nous avons pu obtenir. Leur rôle dans le cycle évolutif semble bien exiger, comme l'avait supposé Kylin qu'une fécondation intervienne finalement entre leurs zoïdes.

Nous ajouterons que les *Leathesia* obtenus en culture, ne se sont pas montrés fertiles en leur état de jeunesse comme l'admettait Kylin, mais seulement les pléthysmothalles qui les supportent et les produisent. Ces *Leathesia* au cours de leur croissance devinrent moins adhérents au support : ils se détachèrent et grossirent jusqu'à atteindre au bout de six semaines un diamètre de 7 à 800 μ, constituant de petits nodules mamelonnés et pleins hérissés de poils.

Les *Leathesia difformis* sur nos côtes atlantiques et de la Manche étant des algues printanières ou estivales, les pléthysmothalles venant des spores de sporocystes pluriloculaires (pléthysmothalles diploïdes) ont donc pour rôle de contribuer à leur multiplication et à leur extension au cours de la belle saison. Il n'est pas douteux en effet que de nombreuses générations de ces pléthysmothalles peuvent se succéder en quelques mois avec production de plantules. Ces pléthysmothalles doivent servir également sans doute à conserver l'algue durant la période hivernale.

Le rôle des pléthysmothalles venant de sporocystes uniloculaires (sans doute haploïdes) reste encore assez hypothétique. Il s'agit sans doute de prothalles, mais il faut souligner que la copulation de leurs zoïdes n'a pas été observée. Comme nous avons montré, d'autre part, que des zygotes pouvaient se former par copulation des zoïdes des sporocystes uniloculaires des *Leathesia* de la nature, il s'ensuit la possibilité d'une sexualité à deux niveaux différents. Le cycle évolutif des *Leathesia* serait donc bien en principe un cycle hétéromorphe, comportant une alternance sporophyto-gamétophytique mais, dans certains cas, ce cycle pourrait se trouver raccourci par suppression de la phase gamétophytique.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) H. DAMMANN, *Wissensch. Meeres Unters.*, N. F. Abt. Helgoland, Bd. 18, 1930.
(2) G. HAMEL, *Phéophycées de France*, Paris, 1931-1939.
(3) H. KYLIN, *Lunds Univ. Arsskrift*, N. F. Avd. 2, Bd. 29, n° 7, 1933, p. 64.
(4) C. SAUVAGEAU, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1632.
(5) G. THURET, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 3e série, 14, 1850.

PROTISTOLOGIE. — *L'évolution sporogénétique des Phæodariés (Radiolaires).* Note (*) de Mme **Monique Cachon-Enjumet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Borgert ([1]) a constaté la présence, chez certaines *Aulacantha*, au sein de l'endoplasme de la capsule centrale, de nombreux noyaux correspondant, selon lui, à des stades de gamétogenèse. Il a d'autre part signalé l'existence d'individus qui, dépourvus de phæodium et de membrane capsulaire, ont leur endoplasme morcelé en de nombreuses sphérules réparties dans le calymma, chacune plurinucléée. Il a considéré ces images comme représentant les stades ultérieurs de l'évolution gamétique qui conduirait à la formation soit de micro-, soit de macrogamètes. En réalité, les multiples noyaux observés par cet auteur dans la capsule centrale appartiennent à des plasmodes étrangers au Phæodarié; leur évolution aboutit à l'individualisation de dinospores typiques d'un Péridinien parasite : *Syndinium borgeti* Hollande, Enjumet et Manciet ([2]). Nous avions pensé ([3]) que les sphérules polynucléées pouvaient être également de nature parasitaire, toutefois l'existence de cristalloïdes au voisinage de chaque noyau laissait planer un doute sur cette hypothèse. De telles concrétions sont en effet rares chez les Péridiniens; elles sont la règle dans les spores de Radiolaires (Acanthaires, Collodaires, Sphærellaires). Pour cette raison d'ailleurs, Le Calvez ([4]) n'a pas hésité à rapporter au Phæodarié lui-même des éléments flagellés, pourvus de deux cristalloïdes, qu'il a vus s'échapper par déchirure d'une capsule centrale de *Cœlodendrum.*

Récemment nous avons pu suivre tant chez *Aulacantha* que chez *Cœlodendrum* la disparition de la membrane capsulaire et du phæodium, la fragmentation de l'endoplasme, l'évolution nucléaire concomitante, et nous avons obtenu, au laboratoire, les spores de ces deux espèces. Ces observations viennent confirmer *pro parte* celles de Borgert, les compléter, et nous permettent de décrire les processus qui conduisent de l'énorme vésicule nucléaire de l'individu végétatif aux minuscules noyaux des spores. Rien n'autorise à considérer ces dernières comme des gamètes. En effet, sur une quarantaine d'individus, toutes les spores étaient identiques (isosporogenèse probable) et, bien que nous ayons pu les maintenir une quinzaine de jours, vivantes et groupées, nous n'avons jamais observé de copulation.

Les individus en début d'évolution sporogénétique se remarquent par l'absence de phæodium et, sur coupes, par leur endoplasme périnucléaire particulièrement dense. Dans le noyau apparaissent des filaments chromatiques extrêmement ténus qui, peu à peu, se trouvent orientés vers la membrane nucléaire. Sous cette dernière, en effet, s'applique une fine couche archoplasmique tout comme lors d'une prophase de division végétative ([5]).

Toutefois, on ne tarde pas à apercevoir de petits granules répartis dans cet archoplasme (*fig.* 2 *a*). Ce sont des centrosomes dont nous ignorons l'origine. Ils provoquent de petites hernies de la membrane nucléaire par accumulation d'archoplasme à leur niveau (petites sphères archoplasmiques). Vers chacun d'eux se polarise un écheveau de filaments chromatiques. Ceux-ci, sont dans leur ensemble, beaucoup plus nombreux que les chromosomes prophasiques d'une mitose; ils sont d'ailleurs beaucoup plus fins (leur diamètre est comparable à celui des filaments élémentaires qu'on arrive à apercevoir en écrasant un chromosome prophasique). La membrane nucléaire disparaît et la vésicule nucléaire devient profondément lobée avant de se résoudre au sein de l'endoplasme en de nombreux petits noyaux secondaires. L'individualisation de ces derniers est réalisée par raccourcissement progressif des éléments chromatiques jusque-là enchevêtrés. La membrane capsulaire est résorbée; s'étendent alors dans l'ectoplasme des boyaux plasmodiaux doués de mouvements amiboïdes; ceux-ci par étranglements successifs, se découpent en tronçons qui deviennent sphériques et s'entourent d'une fine pellicule (*fig.* 1 *a* et *b*). Ce sont les sphérules plasmatiques déjà observées par Borgert. Ces sphérules sporocytaires sont, au début, paucinucléées (*fig.* 1 *c*), mais leurs noyaux ne tardent pas à subir des divisions multipolaires (jusqu'à six pôles) (*fig.* 2 *b*), puis bipolaires (*fig.* 2 *c*). Au cours de ces dernières, on distingue nettement polarisés sur une minuscule sphère archoplasmique, huit bras chromosomiques très courts, en forme de larme (*fig.* 2 *d*). Un jour au plus après la formation des plasmodes, les divisions cessent et, par schizogonie, s'individualisent des éléments uninucléés biflagellés qui sont libérés par déchirure des enveloppes. Les images observées (*fig.* 2 *e*) sont conformes à la description qu'en donne Le Calvez ([6]) chez *Cœlodendrum* : « corps piriforme, noyau au repos, deux cristalloïdes en amande, flagelles inégaux à insertion apicale, par l'intermédiaire d'un axonème pour le flagelle postérieur ». Mais en réalité ces éléments ne représentent pas les spores; celles-ci proviennent de leur division qui a lieu 24 h plus tard environ.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — *Aulacantha scolymantha* (*a*) et *Cœlodendrum ramosissimum* (*b*) en sporogenèse : réparties dans l'ectoplasme des sphérules sporocytaires d'abord paucinucléées (*c*, diamètre : 60 μ), puis multinucléées et à l'intérieur desquelles s'individualisent de nombreuses préspores (*d*, diamètre : 40 μ).

Fig. 2. — Représentation semi-schématique d'un secteur du noyau d'*Aulacantha* en début de sporogenèse. Des filaments chromatiques très fins sont polarisés vers des sphères archoplasmiques qui soulèvent la membrane nucléaire (*a*). Dans les sphérules sporocytaires, les noyaux secondaires subissent d'abord des divisions multipolaires (*b*, diamètre : 6 μ environ), puis bipolaires (*c*, diamètre : 4 μ environ). A la prophase précédant la formation des préspores, le noyau ne comporte plus que huit bras chromosomiques très courts (*d*, diamètre : 2,5 μ). Préspore (*e*) et spore (*f*).

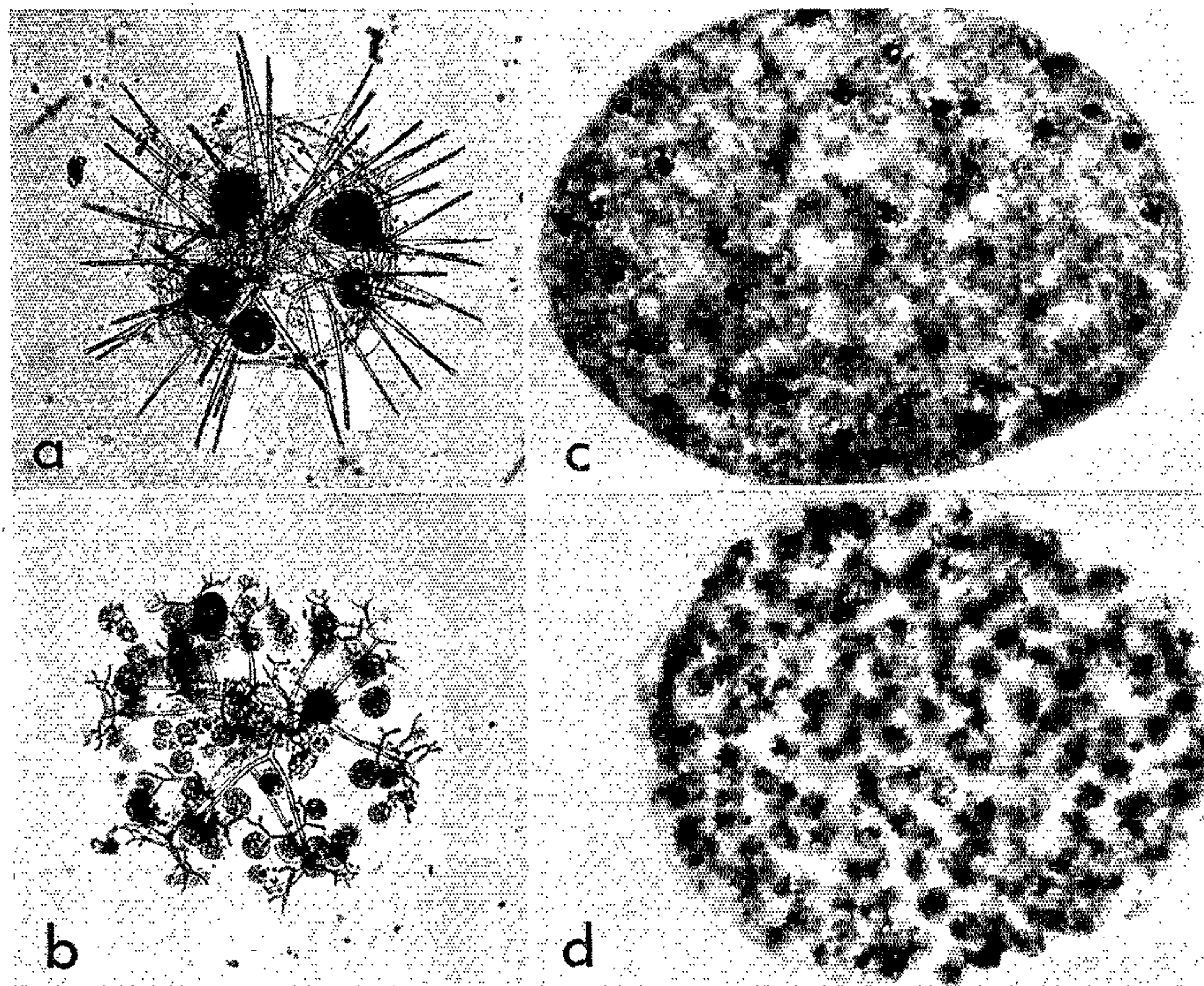


Fig. 1.

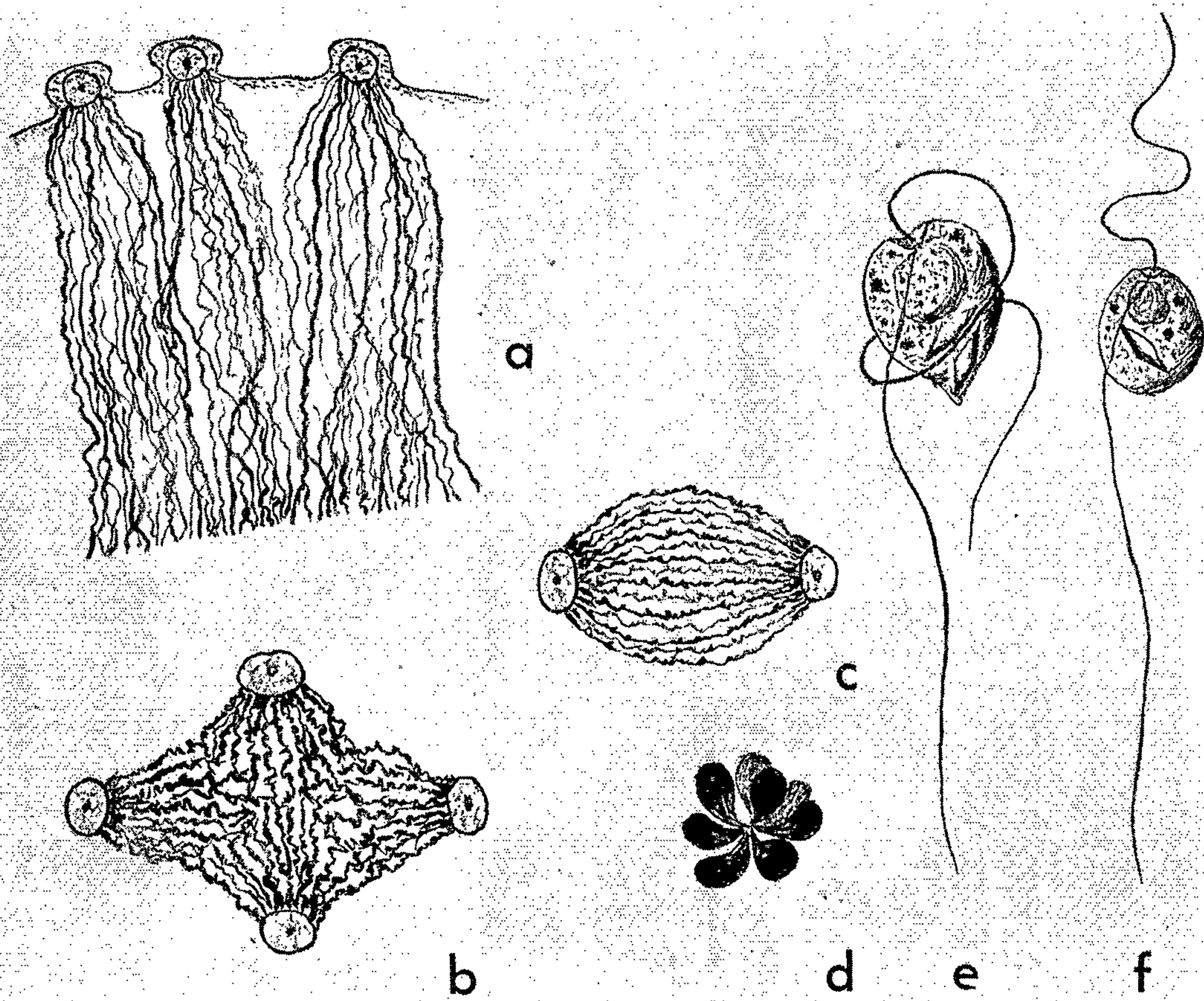


Fig. 2.

Les spores (*fig.* 2 *f*) sont sensiblement sphériques (5 μ de diamètre). Elles ne possèdent qu'un seul cristalloïde (1 μ de long). Elles ont le même appareil cinétique que les préspores (flagelle antérieur : 20-25 μ, flagelle postérieur avec axonème : 35-40 μ), mais leur nage est beaucoup plus active.

Cette évolution n'est pas sans rappeler celle décrite chez *Thalassophysa* [Hollande et Enjumet ([7])]. En effet, ce Sphærocollide passe, avant de sporuler, par un stade polycyttaire. Sa capsule centrale s'aplatit et pousse des diverticules qui se ramifient, se scindent en nombreux tronçons. Ces derniers se résolvent à leur tour en de nombreuses petits capsules plus ou moins sphériques (forme *Collozoum*). Ce sont uniquement ces dernières qui sporuleront. Les Acanthaires présentent également, lors de la sporogenèse, la formation d'îlots cytoplasmiques polynucléés.

En conséquence, les Phæodariés, possèdent, comme les Collodaires et les Nassellaires (inédit), deux modes de reproduction : par division binaire et par sporogenèse (cf. *Thalassicolla*, *Thalassophysa*, *Cystidium*). Pour *Aulacantha* comme pour *Thalassophysa*, les spores ne se forment pas directement à partir de la capsule centrale mère. On peut donc parler de sporulation indirectement ou plus exactement retardée.

Les processus sporogénétiques, comme chez les Collodaires, consistent en ségrégation des génomes d'un noyau végétatif polyploïde. Cette polyploïdie s'est trouvée conservée lors des divisions binaires. Elle doit résulter d'endomitoses qui se produisent au cours de la croissance de l'individu issu de la spore.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) A. Borgert, *Arch. Protistenk*, 14, 1909, p. 134.
([2]) A. Hollande, M. Enjumet et J. Manciet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1607.
([3]) A. Hollande et M. Enjumet, *Travaux Stat. Aquiculture, Pêches Castiglione*, n° 7, 1955, p. 153-176.
([4]) J. Le Calvez, *Arch. Zool. exp. et génér., Protistologica*, 56, 1935, p. 99-103.
([5]) M. Cachon-Enjumet, *Arch. Zool. Exp. et génér.*, 100, 1961, p. 152-237.
([6]) Chez *Cœlodendrum* comme chez *Aulacantha*, nous avons toujours constaté, précédant la libération des spores, la formation des sphérules sporocytaires.
([7]) A. Hollande et M. Enjumet, *Arch. Muséum*, Paris, 7e série, 7, 1960, p. 1-134.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e,
et *Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer*,
Faculté des Sciences, Paris.)

PARASITOLOGIE. — *Transmission au Mouton de* Stilesia globipunctata, *Rivolta*, 1874 (Cestoda, Anoplocephalidæ), *à partir de divers Acariens Oribates*. Note (*) de MM. **Michel Graber** et **Jean Gruvel** (¹), présentée par M. Clément Bressou.

Dans les zones sahéliennes de la République du Tchad, la transmission au Mouton de *Stilesia globipunctata* Rivolta, 1874 est liée à l'absorption par l'animal de divers Acariens Oribates appartenant à la famille des *Scheloribatidæ*; *Scheloribates perforatus* Wallwork, 1964 et *S. parvus conglobatus* Wallwork, 1964, et à la famille des *Ceratozetidæ*.

Le cycle évolutif des Cestodes *Anoplocephalinæ* du genre *Moniezia* est actuellement bien connu et une quarantaine d'espèces d'Acariens Oribates sont susceptibles de servir d'hôtes intermédiaires.

Par contre, les cycles évolutifs des Cestodes *Thysanosominæ* ont été peu étudiés. Quelques essais concernant *Thysanosoma actinioides* (²), *Thysaniezia ovilla* et *Avitellina centripunctata* [(³) à (⁶)] ont été effectués; mais les espèces du genre *Stilesia* et notamment *Stilesia globipunctata* Rivolta, 1874, ont été complètement délaissées.

Stilesia globipunctata ou « Ténia frisé » est un petit Cestode du duodénum dont le scolex se loge profondément dans des nodules de 2 à 3 cm qui font saillie à la surface de l'intestin grêle. Cette espèce affecte environ 32 % du cheptel ovin de la République du Tchad (⁷). Généralement bien tolérée, elle ne devient pathogène que lorsque les nodules d'implantation sont très abondants et dépassent en nombre la cinquantaine.

Des essais ont été entrepris au Laboratoire de Farcha, Fort-Lamy (République du Tchad), de 1962 à 1964, dans le but de rechercher les Oribates qui interviennent dans la transmission de ce parasite. La technique suivie est classique et consiste :

A. à recueillir les Oribates dans des zones infestées d'œufs de *Stilesia* naturellement ou artificiellement et à les déterminer;

B. à mettre en évidence les cysticercoïdes présents;

C. à faire absorber les Acariens à des moutons préalablement déparasités et à vérifier par l'autopsie s'ils hébergent ou non des *Stilesia*.

A. Récolte et détermination des Oribates. — Trois zones riches en Oribates ont été choisies à l'intérieur de la concession du Laboratoire de Farcha.

Sur la première zone Z 1, 5 millions d'œufs de *Stilesia globipunctata* provenant du broyage d'anneaux mûrs prélevés à des moutons atteints de stilésiose ont été répandus en décembre 1962.

La seconde zone Z 2, infestée naturellement en 1962 par des moutons porteurs de *Stilésia*, a été clôturée en décembre de la même année afin d'éviter toute nouvelle introduction.

La troisième zone Z 3, située sur les bords du fleuve Chari, constitue le parcours habituel des moutons du laboratoire. Achetés à l'extérieur, ces moutons sont porteurs de Cestodes toujours fort nombreux, ce qui assure la contamination régulière du terrain.

La récolte des Acariens est faite soit par lavage, soit par chauffage dans un appareil du type Berlèse, à partir de mottes de terre prélevées dans l'une ou l'autre zone.

De septembre 1963 à juin 1964, les Oribates suivants ont été récoltés :

— sur Z 1, les espèces dominantes appartiennent à la famille des *Scheloribatidæ* et sont : *Scheloribates perforatus* Wallwork, 1964 ([8]) et *Scheloribates parvus* ssp. *conglobatus* Wallwork, 1964. Ce sont des Oribates de taille moyenne (500 à 600 μ), ovoïdes et brun foncé. Ils ont tendance à vivre groupés dans le sol où ils forment quelquefois des colonies assez importantes. *Scheloribates perforatus* semble être l'espèce dominante de janvier à avril et *S. parvus conglobatus* de mai à juin;

— sur Z 2 et Z 3 ils appartiennent à la famille des *Ceratozetidæ*. La détermination des espèces est encore en cours. L'une d'entre elles, très abondante, *Africacarus calcaratus* Wallwork, 1964, pourrait être retenue comme vecteur possible. Ces *Ceratozetidæ* sont globuleux, brun foncé, portant parfois à la partie antérieure du notogaster une petite zone circulaire plus claire, bordée latéralement de deux petits points rouges. Ils sont beaucoup moins grégaires que les *Scheloribates*.

B. Mise en évidence des cysticercoïdes. — Des cysticercoïdes ont été rencontrés dans la cavité générale d'un certain nombre de *Scheloribates perforatus*, au taux de 6 ‰ pour 1380 Acariens disséqués. Ils se présentent sous deux tailles différentes, les unes mesurant 96-97 × 90, les autres 180-200 × 140. D'aspect sphérique ou ovoïde, ils sont entourés par une double enveloppe extérieure plus ou moins bien délimitée, donnant l'impression chez certains exemplaires d'une enveloppe unique. Ils possèdent, en outre, une invagination céphalique peu distincte et quatre ventouses visibles à un fort grossissement.

Leur énucléation est très laborieuse car ils adhèrent fortement aux tissus de l'hôte et sont noyés dans une énorme masse graisseuse, ce qui n'est pas le cas de cysticercoïdes de *Moniezia*. De ce fait, beaucoup d'entre eux passent inaperçus; ceci se traduit par une différence sensible entre le taux de *Scheloribates perforatus* contaminés et le nombre bien plus grand de scolex de *Stilesia globipunctata* dénombrés à l'autopsie des moutons infestés expérimentalement à partir des mêmes Oribates.

La difficulté d'extraire les cysticercoïdes est telle qu'il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de les retrouver, ni chez *Scheloribates parvus conglobatus*, ni chez les *Ceratozetidæ* des zones 2 et 3, alors que les moutons ayant avalé ces Oribates donnent à l'autopsie des scolex de *S. globipunctata*.

C. Infestation expérimentale des moutons. — Trente-neuf moutons ont été utilisés et soumis à un traitement préalable à base d'arséniate

d'étain ([9]) (1 g par tête) et de 14 015 R. P. (100 mg/kg), de manière à les débarrasser totalement de leurs Cestodes. Cette façon d'opérer s'est révélée satisfaisante puisque les neuf moutons témoins n'ont montré à l'autopsie que des nodules de *Stilesia* vides, sans scolex ni Cestodes en voie de développement.

Les animaux ainsi préparés ont été placés dans des stalles cimentées et nourris, dès leur arrivée, avec du fourrage vert coupé sur les bords du Chari, dans des zones sablonneuses désertes. Le contrôle quotidien de chaque botte de fourrage a été rigoureux et seules les herbes dépourvues d'Oribates ont été distribuées. Plus tard, des branches d'arbre, également contrôlées, ont été ajoutées à la ration.

Les Acariens, originaires des différentes zones à l'étude, ont été administrés aux moutons dans de l'eau, « à la bouteille ».

1. *Oribates de la zone* 1. — Dix-neuf moutons ont reçu chacun de 197 à 507 *Scheloribates perforatus* et, dans la mesure du possible, en une seule fois. Des résultats positifs ont été obtenus chez huit d'entre eux (2 à 94 nodules par animal) avec un total de 250 scolex pour 6 321 Oribates distribués. Dans les conditions expérimentales, le taux d'infestation réel pour *Scheloribates perforatus* est donc de 39,5 ‰.

— *Scheloribates parvus conglobatus* paraît être plutôt un vecteur accidentel; un faible pourcentage d'Acariens est parasité : 3 sur 1 465, soit 2 ‰. L'infestation n'a été positive que chez l'un des quatre animaux mis en expérience.

2. *Oribates de la zone* 2 *et de la zone* 3. — Sur 16 moutons employés, *Stilesia globipunctata* a été recueilli dans l'intestin de 9 d'entre eux. Le nombre de scolex comptés est bien moins élevé que lors des infestations précédentes; il varie de 1 à 12. Le pourcentage réel d'Acariens parasités est de 12,5 ‰ dans le cas de Z 3 et de 7 ‰ dans le cas de Z 2. En ce qui concerne la zone 2, l'expérience prouve que les cysticercoïdes de *Stilesia globipunctata* sont capables de survivre plus d'un an dans la cavité générale de l'Acarien. Ils demeurent donc très longtemps dangereux pour les hôtes définitifs qui les absorbent.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme J. Lanusse.

([2]) R. W. ALLEN, *J. Parasit.*, 45, 1959, p. 537-538.

([3]) V. A. POTEMKINA, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 43, 1944, p. 43-44.

([4]) A. M. NADAKAL, *J. Parasit.*, 46, n° 5 (sect. 2), 1960, p. 12.

([5]) I. B. SOKOLOVA et V. Y. PANIN, *Trud. Inst. Zool. Akad. N. Kazakh.*, 1960, p. 145-149.

([6]) M. I. KUZNETZOV, *Veterinaryia* (Moscou), 39, n° 7, 1962, p. 46-47.

([7]) M. GRABER et J. SERVICE, *Rev. Elev. Med. Vet. Pays. Trop.*, 1964 (sous presse).

([8]) J. A. WALLWORK, *Rev. Zool. Bot. Afr.*, 1964 (sous presse).

([9]) P. CASTEL, M. GRABER, G. GRAS et CHHAY-HANGHENG, *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop.*, 13, 1960, p. 57-74.

CYTOLOGIE. — *Nouvelles recherches concernant les synthèses de protéines nucléaires et d'acides désoxyribonucléiques au cours de la préparation à la mitose, dans des fibroblastes normaux.* Note (*) de M. **Roger Bassleer**, présentée par M. Robert Courrier.

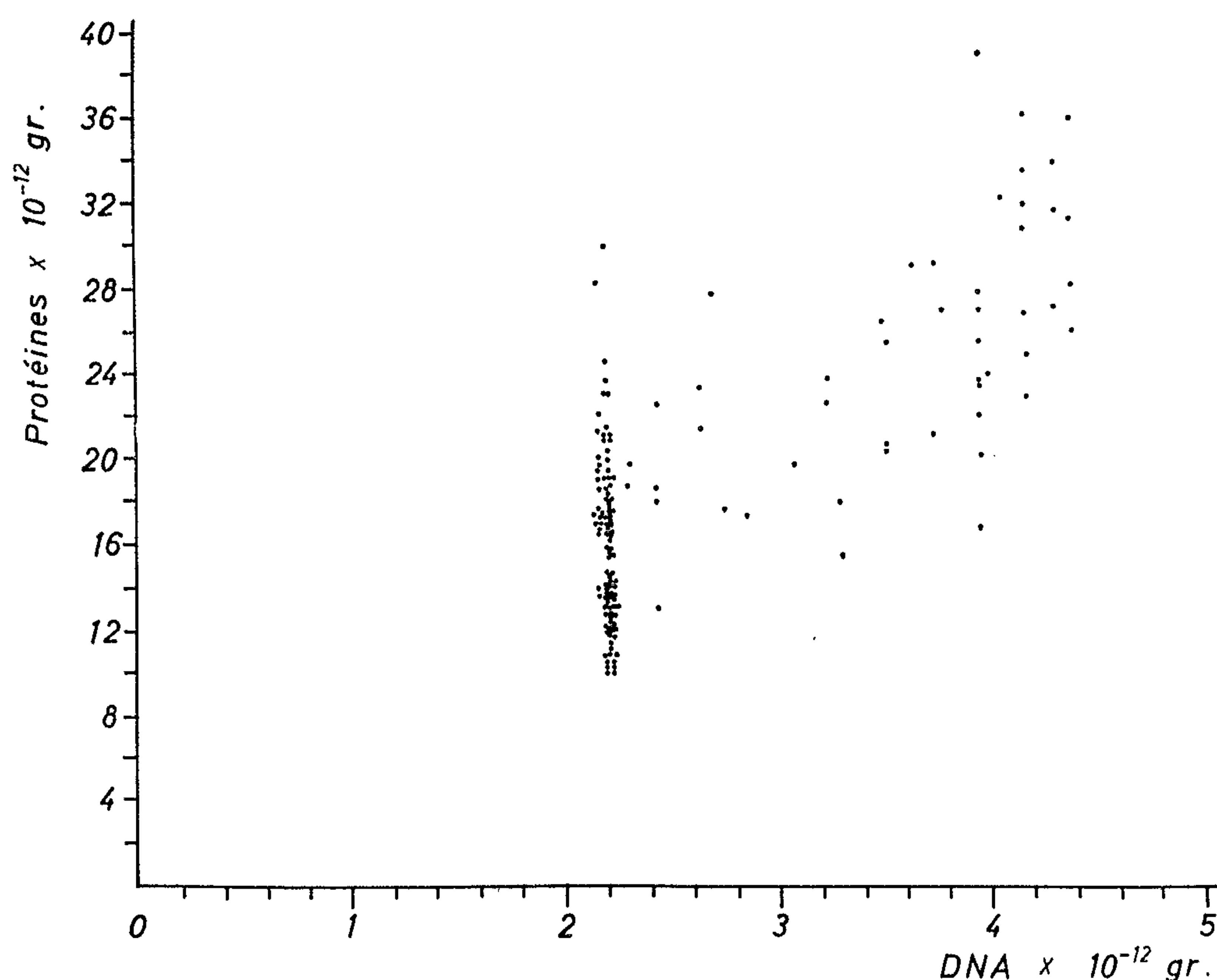
Au cours de la préparation à la mitose chez des fibroblastes normaux cultivés *in vitro*, la teneur en protéines totales du noyau double comme celle des DNA. Dans un grand nombre de cellules, les synthèses de protéines nucléaires totales commencent avant celles des DNA; le contraire paraît moins fréquent. Aucune relation dans le temps ne semble lier nécessairement les synthèses de ces deux substances. A la fin de l'interphase, le noyau a doublé sa teneur en DNA et en protéines totales : à ce point de vue, il est prêt à se diviser.

Dans des publications récentes [(1), (2), (3)], nous avons montré que le poids sec nucléaire total, mesuré par la méthode interférentielle, qui correspond en fait surtout aux protéines totales du noyau, double au cours de la préparation à la mitose; d'après nos résultats préliminaires (4), cette augmentation paraissait se réaliser approximativement en même temps que celle des acides désoxyribonucléiques (DNA). Toutefois, dans le cas de fibroblastes de Souris cultivés en présence d'extrait embryonnaire hétérospécifique (5), nous avions constaté que certaines cellules commençaient leurs synthèses de protéines nucléaires avant celles des DNA et que, plus rarement, le contraire pouvait aussi se produire. Nous nous étions donc demandé si cette dissociation dans le temps entre les deux types de synthèses n'était pas due à la présence de l'extrait hétérospécifique dans le milieu de culture. Cette question est assez importante car Seed (6) considère comme un caractère propre aux cellules cancéreuses le fait que les synthèses de protéines nucléaires y sont continues pendant l'interphase, contrairement à celles des DNA.

Nous avons donc réétudié la question en améliorant notre technique de fixation histologique et en réalisant de nouveaux dosages dans des fibroblastes normaux de Poulet croissant dans un milieu contenant de l'extrait embryonnaire de Poulet; dans ces cultures, la multiplication cellulaire était plus active que dans celles où nos observations préliminaires avaient été réalisées.

Pour le présent travail, nous avons utilisé les mêmes techniques de mesures que précédemment [*voir* notamment (2) et (3)], mais les cellules ont été fixées ici par la méthode de la congélation-substitution. Le poids sec nucléaire total est alors, en moyenne, voisin de 18.10^{-12} g. D'après nos dosages réalisés en milieu salin isotonique à 37°C dans des fibroblastes

de même type mais vivants, le poids sec nucléaire total se situe aux environs de 20.10^{-12} g; après fixation aux vapeurs d'acide osmique puis à l'alcool éthylique à 80 vol. %, technique que nous utilisions antérieurement, le poids sec total du noyau n'est que de 13.10^{-12} g en moyenne. La teneur en DNA des noyaux étudiés préalablement par la méthode interférentielle



Relation entre la teneur en DNA et la teneur en protéines totales dans le noyau de fibroblastes normaux de Poulet.

En abscisses, teneurs en DNA exprimées en valeurs absolues; en ordonnées, protéines nucléaires totales en 10^{-12} g. Chaque point correspond à un même noyau dont, d'une part, le poids sec total a été déterminé par microscopie interférentielle et dont, d'autre part, la teneur en DNA a été mesurée par cytophotométrie après réaction de Feulgen; cette dernière valeur, obtenue en unités arbitraires, a été transformée en 10^{-12} g. La quantité de protéines nucléaires totales a été calculée en soustrayant du poids sec total la teneur en DNA du même noyau; 102 noyaux fixés par congélation-substitution ont été ainsi étudiés.

a ensuite été déterminée par cytophotométrie après réaction de Feulgen; les résultats, obtenus en unités arbitraires, ont été transformés en valeurs absolues en prenant comme valeur diploïde moyenne $2,2.10^{-12}$ g [7]. Le dosage du poids sec total puis des DNA a porté dans chaque cas sur le même noyau. Enfin, en déduisant du poids sec nucléaire total la teneur

en DNA correspondante, nous avons calculé le poids approximatif des protéines nucléaires totales [8]. En déterminant ainsi pour chaque noyau la teneur en protéines totales et la teneur en DNA, nous pouvons rechercher une éventuelle relation entre les deux synthèses au cours de la préparation à la mitose (*voir* figure ci-contre). D'une manière générale, ces résultats confirment nos observations antérieures. En effet, dans les noyaux tétraploïdes du point de vue des DNA, la quantité de protéines totales est pratiquement double de celle des noyaux diploïdes en repos intercinétique; la teneur en protéines totales de ces derniers est située entre 10 et 15.10^{-12} g, comme celle des noyaux fixés au cours de la reconstitution post-télophasique [9]. Toutefois, dans beaucoup de noyaux diploïdes (DNA), la teneur en protéines totales a nettement augmenté et a parfois même doublé avant que la duplication des DNA n'ait débuté. Le contraire paraît beaucoup plus rare mais, au cours de leurs synthèses, aucune relation ne semble exister entre les protéines nucléaires totales et les DNA, la dispersion des points dans la figure est en effet très grande. On peut admettre cependant que, en général, au moins une partie des protéines nucléaires et des DNA sont synthétisés en même temps. Le petit groupe de points situé en haut et à droite de la figure correspond à des noyaux où les synthèses préprophasiques de DNA et de protéines nucléaires sont terminées. A ce double point de vue, ces cellules sont prêtes à se diviser.

Nous sommes arrivé aux mêmes conclusions en ce qui concerne les synthèses de protéines nucléaires totales et des DNA dans le cas de fibroblastes normaux de Souris cultivés dans un milieu contenant, soit de l'extrait embryonnaire de Souris ou de Poulet, soit de la solution nutritive NCTC 109. La nature du milieu de culture n'exerce donc apparemment aucune influence sur ces synthèses, du moins dans les conditions réalisées ici. Si, d'après nos observations préliminaires [4], la relation entre les synthèses de protéines nucléaires et des DNA semblait linéaire, c'est, pensons-nous, notamment parce que dans les cultures étudiées à ce moment (fibroblastes de Poulet), la multiplication cellulaire était d'intensité moyenne (13 à 19 % de cellules tétraploïdes du point de vue des DNA), contrairement aux cultures étudiées dans le présent travail où les synthèses nucléaires étaient très actives (près de 30 % de cellules tétraploïdes; pour les fibroblastes de Souris mentionnés ci-dessus, ce pourcentage était de 30 à 40). Dans ces dernières cultures (Poulet et Souris), un plus grand nombre de cellules ont donc été fixées tout au début ou au cours de leurs synthèses de protéines, permettant ainsi une analyse plus complète de ce mécanisme; mais peut-être existe-t-il aussi de légères différences dans le mode d'augmentation des protéines nucléaires totales suivant la fréquence des divisions cellulaires. Notons enfin que nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Richards et Davies [10] dont nous avons eu connaissance au cours de la réalisation du présent travail et qu'ils ont obtenus avec des techniques analogues mais sur un autre matériel.

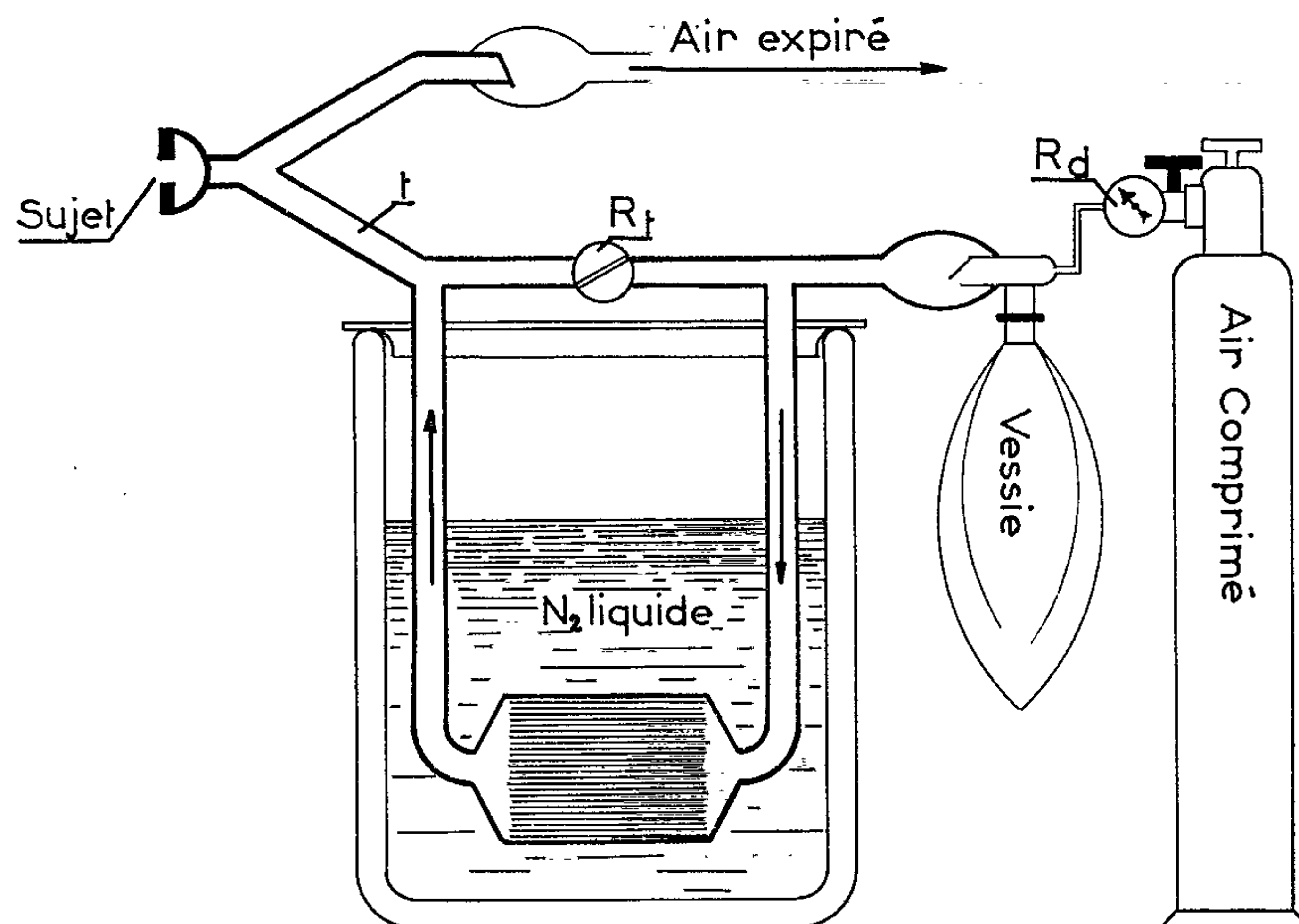
(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) R. Bassleer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3220.
(2) R. Bassleer, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2104-2106.
(3) R. Bassleer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4019.
(4) R. Bassleer, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2340-2342.
(5) R. Bassleer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2890.
(6) J. Seed, *Nature*, 198, 1963, p. 147-153.
(7) C. Vendrely, *Bull. Biol. France et Belgique*, 86, 1952, p. 1-87.
(8) H. G. Davies, in *General Cytochemical Methods*, J. F. Danielli éd., Acad. Press, New-York, 1, 1958, p. 55-161.
(9) R. Bassleer (en préparation).
(10) B. M. Richards et H. G. Davies (en préparation) (Communication personnelle).

(*Institut d'Histologie*
et *Centre Anticancéreux de l'Université de Liège*.)

PHYSIOLOGIE. — *Bonne tolérance de l'inhalation d'air très froid par le sujet normal.* Note (*) de MM. **Alain Milhaud, Maurice Cara** et **Jean Facquet**, présentée par M. Gaston Cordier.

Les missions polaires ont montré que l'air froid est bien supporté à —45°C [(1), (5)], mais des troubles ont été décrits lors de l'inhalation d'air à —70°C au cours d'un effort de 15 mn à 3 200 m d'altitude (5). M. J. Murray (8) faisant inhaler de l'air froid à —13°C ne note pas d'effet chez 12 sujets normaux, mais chez des malades atteints d'arthérosclérose coronarienne il relève dans 12 cas des modifications significatives de l'électrocardiogramme et dans 5 cas il a dû interrompre l'épreuve pour douleur intolérable. Ayant noté dans les mêmes conditions d'inhalation un abaissement de 2°C de la température du sang du cœur gauche chez le Chien intubé, cet auteur rapporte l'effet observé chez l'Homme à l'abaissement de la température du sang coronaire, ce qui n'est pas démontré car l'inhalation à travers un tube ne se compare pas avec l'inhalation par les voies naturelles [(7), (10), (11)]. Nous avons contrôlé qu'un passage d'air froid en pression positive permanente à travers la bouche et sortie par le nez chez un sujet entraîné en apnée donnait une remontée



Inhalateur d'air froid et sec :
l'échangeur thermique est plongé dans l'azote liquide.
Rd, réglage du débit d'air; Rt, robinet permettant de régler la dérivation d'air chaud pour amener la température du thermomètre *t* à la valeur désirée; si Rt est fermé, la température est la plus basse possible.

de température de —78 à +26°C, c'est-à-dire à une température supérieure à celle de la pièce (20°C), expérience faite cinq fois de suite. D'autre part, dans les mêmes conditions, un débit continu de 17 l/mn d'air à travers un ajutage cylindrique en laiton de 25 cm de long et de 7 ml de volume maintenu à +37°C fait passer la température de l'air de —111 à —44°C.

Quoi qu'il en soit, de Vries et coll. (4) utilisant un échangeur thermique à neige carbonique-acétone, notent aussi la bonne tolérance des sujets sains à l'inhalation d'air froid, il n'en est pas de même chez les bronchiteux et surtout ces derniers supportent mal l'air froid chargé d'eau glacée en aérosol (Communication personnelle).

Avant d'employer l'inhalation d'air froid en clinique cardiologique, nous avons mis au point une technique de l'épreuve et vérifié l'innocuité chez l'Homme normal.

Tableau.

Effet de l'inhalation d'air froid.

		T (°C).	Minutes.	Fréquence ventilatoire 1.	Fréquence ventilatoire 2.	Fréquence cardiaque 1.	Fréquence cardiaque 2.	Tension artérielle. 1.	Tension artérielle. 2.
1.	Ech........	— 35	10	16	10	70	73	13-7	12-7
2.	Pil.........	— 44	15	20	14	85	88	14-8	13-7
3.	Auge.......	— 66	15	12	8	70	65	13-7	12-6
4.	RAP.......	— 62	13	15	16	80	85	13-6	14-7
5.	Feu........	— 82	15	16	16	70	68	12-7	14-8
6.	Mil (*).....	—100	19	14	10	66	66	13-7	12-7
		— 70	90						
7.	Car.........	— 58	13	9	9	88	88	12-7	12-7
8.	Lep........	— 71	15	12	8	70	72	12-7	12-7
9.	Bar........	— 57	13	10	12	90	90	12-7	12-7
10.	Tem........	— 70	13	12	14	60	60	11-6	10,5-6
11.	Fou........	— 71	13	20	20	60	70	11-6	10-5,5
12.	Ste.........	— 34	12	14	12	72	64	11-7	11-7
13.	Syl.........	— 76	14	16	14	70	68	12-7	13-7
14.	Hua........	— 74	12	12	10	60	66	12-7	13-8
	Moyennes...	— 64,3	13,7	14,14	12,35	87,21	87,35	12,21-6,85	12,18-6,89

T (°C) : température centigrade de l'air inhalé; temps d'inhalation en minutes;
1. avant 10 mn d'inhalation;
2. au bout de 10 mn d'inhalation;
(*) Hors statistique.

Comme échangeur thermique nous avons utilisé le nez artificiel de Toremalm [(6), (9), (12)] placé dans une coque métallique et plongé dans l'azote liquide. Une dérivation réglable permet de faire varier la température de l'air sec, de —100°C environ à la température ambiante (*fig.*). Les mesures de températures sont faites en courant unidirectionnel par des thermomètres à toluène et elles sont corrigées pour les rapporter au niveau de l'embout buccal. Dans le tableau on pourra constater que

l'inhalation d'air froid n'a provoqué aucune modification notable chez les hommes normaux ni aucun inconvénient ultérieur. Dans un cas, l'inhalation a été prolongée pendant 90 mn. La seule chose à rapporter est une légère baisse de la fréquence ventilatoire que nous expliquons par l'augmentation de densité de l'air inhalé ([3]) bien que la significativité de la différence observée soit faible [P = 0,15 ([13])].

En conclusion. — L'inhalation d'air froid (jusqu'à — 100°C) et sec est bien supportée par le sujet normal, mais les échanges thermiques au niveau des voies aériennes supérieures élèvent considérablement la température de l'air avant qu'il ne parvienne aux poumons.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) O. ABYS, *Das Krankheitsbild der sogenannten « Lugenerfrierugen » in hohen Breiten* (*Wehrmedizinische Mitteilungen*, 9 et 10, 1960).
([2]) H. G. ARMSTRONG et coll., *J. Aviation Medicine*, 29, n° 8, 1958, p. 593.
([3]) M. CARA, *C. R. Soc. Biol.*, 156, n° 3, 1962, p. 484.
([4]) K. DE VRIES et coll., *Réaction of the bronchial Tree on Chemical or Physical Stimuli* (*Proceeding of the 5th European Congree of Allergy*, Basel, 1962, p. 316-319).
([5]) N. V. HOUK, *Armed Forces Medical J.*, 10, 1959, p. 1354.
([6]) A. MILHAUD, M. POISVERT et M. CARA, *Une solution au difficile problème de l'humidification de l'air inspiré chez les patients trachéotomisés : le nez artificiel* (*La Vie Médicale*, numéro spécial, juin 1962).
([7]) A. R. MORITZ et J. R. WEISINGER, *Arch. Internal Medicine*, 75, n° 4, 1945, p. 233.
([8]) J. M. MURRAY, *Circulation*, 26, n° 4, 1962, Part 2.
([9]) N. G. TOREMALM, S. INGELSTEDT, C. ALLANDER et H. KOCH, *Annals of O. R. L.*, 67, n° 4, 1958, p. 991.
([10]) J. COLIN, H. DUCROS et Y. HOUDAS, *Enregistrement continu de la température de l'air au niveau des fosses nasales* (*Revue de Médecine Aéronautique et Cosmonautique*, novembre-décembre 1963).

([11]) Moriztz et Weisinger faisant inhaler de l'air à — 40°C à la partie supérieure du larynx ont trouvé + 30°C à la carène, 20 cm plus bas, chez le Chien *non* intubé.

([12]) Il s'agit de deux feuilles minces d'aluminium roulées présentant une surface d'échanges de 0,2 m². Cet échangeur est très efficace pour des débits d'air supérieurs à 16 l/mn (mesurés à 20°C et sous 760 mm de mercure), au-dessous de ce débit on commence à être gêné par la condensation de l'oxygène qui se liquéfie en quantité importante. La condensation de la vapeur d'eau et du gaz carbonique serait, elle aussi, très gênante si l'on n'employait pas un air rigoureusement pur et sec.

([13]) Le calcul a été mené par le test *t* de Student-Fischer sur la comparaison des séries préalablement traduites en logarithmes. La moyenne exprimée est la moyenne géométrique.

(*Laboratoire expérimental de Physique de l'Assistance Publique.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence de fibres fusimotrices statiques chez le Lapin.* Note (*) de Mlle **Françoise Emonet-Dénand**, MM. **Yves Laporte** et **Bernard Pagès**, présentée par M. Alfred Fessard.

Des fibres fusimotrices à action statique sur les terminaisons primaires ont été mises en évidence chez le Lapin, dont certains fuseaux sont exclusivement constitués par des fibres musculaires à sac nucléaire (8).
Les conséquences de ce résultat sur l'interprétation des contrôles statique et dynamique des terminaisons primaires de fuseaux comportant à la fois des fibres musculaires à sac nucléaire et des fibres musculaires à chaîne nucléaire sont envisagées.

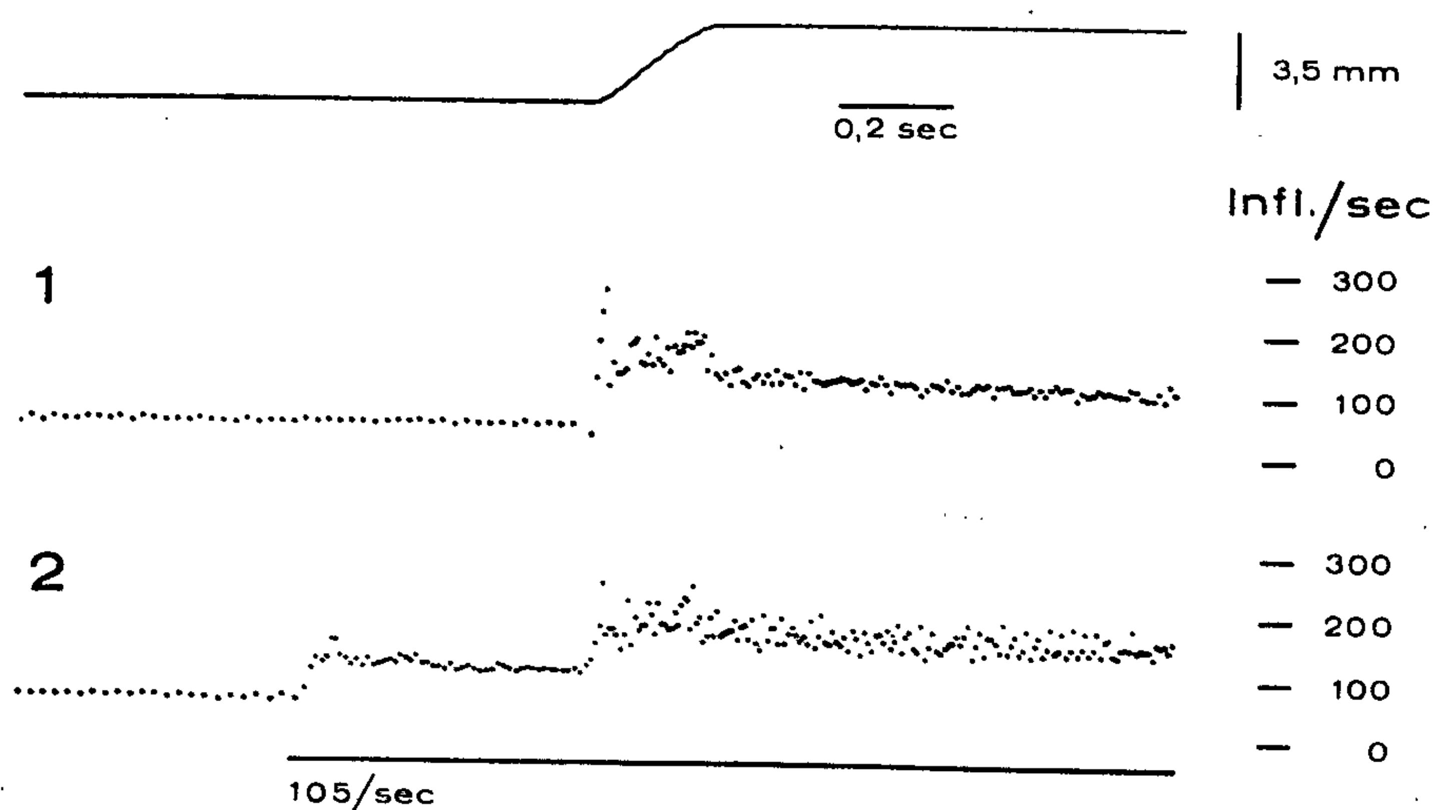
Les fibres nerveuses motrices des fuseaux neuromusculaires du Chat ont été classées par P. Matthews en fibres statiques et en fibres dynamiques d'après les modifications que leur stimulation répétitive apporte à la sensibilité dynamique des terminaisons primaires. Cette sensibilité, appréciée par les réponses de ces terminaisons à des étirements phasiques, est augmentée par les fibres fusimotrices dynamiques, tandis que les fibres fusimotrices statiques tendent à la diminuer (1). La sensibilité statique des terminaisons primaires, appréciée quand la longueur du muscle reste constante, est augmentée par les deux types de fibres, mais à un degré plus marqué par les fibres statiques.

Chez le Chat, les fuseaux comprennent deux sortes de fibres musculaires intrafusales [(2), (3), (4)], les fibres à sac nucléaire et les fibres à chaîne nucléaire plus nombreuses et plus petites. Les terminaisons primaires sont formées de plusieurs ramifications terminales dont les unes entourent les sacs nucléaires, et les autres les chaînes nucléaires. P. Matthews (1) a suggéré que les fibres fusimotrices dynamiques innervent les fibres musculaires à sac et que les fibres fusimotrices statiques innervent les fibres musculaires à chaîne. Les observations des effets de fibres fusimotrices uniques sur les décharges d'une terminaison primaire et d'une terminaison secondaire appartenant au même fuseau (5) sont compatibles avec cette hypothèse. Appelberg, Bessou et Laporte (5) ont en effet constaté que les fibres statiques activent toutes les terminaisons secondaires qu'on sait être principalement concentrées sur les fibres à chaîne [(4), (6)]. Au contraire, les fibres dynamiques sont sans action sur les terminaisons secondaires, sauf sur celles qui présentent une légère sensibilité dynamique (5).

On peut se demander si le contrôle distinct des sensibilités statique et dynamique des terminaisons primaires, chez le Chat, est suffisamment expliqué par la présence et les rapports de deux sortes de fibres musculaires intrafusales différant seulement par leur morphologie ou si d'autres facteurs n'en sont pas responsables.

La structure histologique des fuseaux des membres postérieurs du Lapin a permis d'aborder indirectement ce problème. Les fibres musculaires de ces fuseaux sont uniquement des fibres à sac nucléaire [(7), (8)]. Il était donc intéressant de rechercher si des fibres fusimotrices pouvaient exercer une action statique sur des fuseaux dépourvus de fibres à chaîne nucléaire.

Les expériences ont été faites sur sept lapins adultes, anesthésiés au nembutal par voie intraveineuse à des doses comprises entre 20 et 35 mg/kg. Les décharges des terminaisons primaires ont été dérivées à partir de filaments de racines dorsales contenant des fibres uniques. La fréquence instantanée de ces décharges, c'est-à-dire l'inverse de l'intervalle de temps



Effets de la stimulation répétitive d'une fibre fusimotrice statique sur une terminaison primaire.
Fuseau du muscle ténuissimus du Lapin.

Tracé supérieur : Forme de l'allongement auquel le segment de muscle ténuissimus a été soumis; allongement enregistré à l'aide d'un transducteur photoélectrique monté sur l'axe de l'appareil d'étirement.

1 et 2 : Décharges de la terminaison primaire, enregistrées à l'aide d'un fréquencemètre instantané; chaque point correspond à un influx; la valeur de son ordonnée donne sa fréquence instantanée (*voir* le texte). Vitesse de conduction de la fibre afférente : 72 m/s.

1 : Réponse de la terminaison primaire, en l'absence de toute stimulation.

2 : Modifications apportées à cette réponse par la stimulation répétitive d'une fibre fusimotrice unique, à la fréquence de 105 par seconde. Vitesse de conduction de la fibre fusimotrice : 27 m/s.

entre chaque influx, a été calculée à partir d'agrandissements photographiques, ou directement enregistrée à l'aide d'un fréquencemètre instantané [(9), (10), (11)]. La partie moyenne du muscle ténuissimus, isolée sur une longueur de 30 à 40 mm, mais en conservant sa vascularisation et son innervation, a été étirée de 3,5 mm à la vitesse constante de 20 mm/s à l'aide d'un électroaimant.

Vingt-huit fibres fusimotrices uniques, de vitesses de conduction comprises entre 20 et 36 m/s, ont été préparées par dissociation de racines ventrales lombo-sacrées (L 7, S 1 et S 2). Elles ont été stimulées répétiti-

vement à des fréquences variant de 25 à 190 par seconde et leurs effets ont été recherchés sur la sensibilité dynamique d'une ou de plusieurs terminaisons primaires. Cette sensibilité dynamique peut être estimée quantitativement par la différence entre la fréquence des influx à la fin d'un étirement à vitesse constante et 0,5 s après, différence décrite sous le terme de « réponse dynamique » ([12]), mais qu'il vaut mieux appeler « index dynamique ». Parmi ces fibres, 24 ont diminué ou laissé inchangée la sensibilité dynamique des terminaisons primaires, 4 seulement ont augmenté cette sensibilité.

Un exemple typique de l'action d'une de ces fibres fusimotrices statiques est illustré par la figure.

L'enregistrement 1 de cette figure montre la décharge d'une terminaison primaire avant, pendant et après un allongement de 3,5 mm à la vitesse constante de 20 mm/s.

La fréquence instantanée de chaque influx, avant l'allongement, est de 50 influx/s environ. L'allongement phasique entraîne une réponse caractéristique d'une terminaison primaire. Au début de l'allongement on observe une bouffée d'influx de fréquence instantanée élevée. La fréquence des influx augmente ensuite d'une manière soutenue pour atteindre en fin d'étirement la valeur de 190 influx/s. Dès que la phase dynamique de l'allongement est terminée, on observe une chute brusque puis progressive de la fréquence de décharge. Une demi-seconde après la fin de l'étirement elle n'est plus que de 115 influx/s. « L'index dynamique » est de 75.

L'enregistrement 2 montre les effets de la stimulation répétitive d'une fibre fusimotrice unique sur la réponse de cette terminaison. Cette stimulation précède d'une demi-seconde l'allongement phasique et se poursuit pendant et après cet allongement. Elle entraîne tout d'abord une accélération de la fréquence qu'elle augmente de 50 à 100 influx/s (0,3 s après le début de la stimulation). La bouffée initiale d'influx de fréquence élevée disparaît. A la fin de la phase dynamique de l'allongement les fréquences instantanées varient autour d'une valeur moyenne de 195 influx/s, valeur légèrement supérieure à celle atteinte en l'absence de toute stimulation. Après l'allongement, cette valeur moyenne diminue lentement. Une demi-seconde plus tard elle est encore de 160 influx/s. L'index dynamique est de 35, en diminution de plus de 50 % par rapport à la valeur de référence.

L'existence d'un contrôle statique et dynamique des terminaisons primaires des fuseaux du Lapin qui sont exclusivement constitués par des fibres musculaires à sac suggère que ces fibres sont peut-être susceptibles de présenter deux types de contraction musculaire. Cette hypothèse est compatible avec la présence de deux sortes de terminaisons motrices, les unes « en plaques » situées à distance de la région équatoriale, les autres « diffuses », proches des régions équatoriales ([13]).

Ces deux types de terminaisons motrices existent également chez le Chat [([4]), ([13]), ([14])], leur répartition respective sur les fibres à sac et les

fibres à chaîne étant toutefois controversée. Aussi est-on conduit à se demander si l'interprétation du contrôle statique et dynamique chez le Chat proposée par P. Matthews [1] et confirmée dans ses grandes lignes par Appelberg, Bessou et Laporte [5] est suffisante. Des différences de contraction entre fibres à chaîne et fibres à sac, ou même entre différentes parties des fibres musculaires intrafusales, pourraient peut-être intervenir.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) P. B. C. Matthews, *Quart. J. Exptl. Physiol.*, 47, 1962, p. 324.
(2) I. A. Boyd, *J. Physiol.*, London, 153, 1960, p. 23 P.
(3) D. Barker et J. L. Gidumal, *J. Physiol.*, London, 157, 1961, p. 513.
(4) I. A. Boyd, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, B, 245, 1962, p. 81.
(5) B. Appelberg, P. Bessou et Y. Laporte, *J. Physiol.*, London (sous presse).
(6) D. Barker, in *Symposium on muscle receptors*, D. Barker, Hong-Kong University Press, 1962, p. 227.
(7) D. Barker, *Quart. J. Micro. Sc.*, 89, 1948, p. 143.
(8) D. Barker et J. P. Hunt, *Nature*, London, 203, 1964, p. 1193.
(9) A. F. Huxley et J. E. Pascoe, *J. Physiol.*, London, 167, 1963, p. 40 P.
(10) P. B. C. Matthews, *J. Physiol.*, London, 169, 1963, p. 58 P.
(11) Y. Laporte, *J. Physiol.*, Paris (sous presse).
(12) J. K. S. Jansen et P. B. C. Matthews, *J. Physiol.*, London, 161, 1962, p. 357.
(13) D. Barker et M. C. Ip, *J. Physiol.*, London (sous presse).
(14) A. Hess, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 173.

(Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Toulouse.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Étude histophysiologique du nerf intercarotidien du Lapin.* Note (*) de M. **Pierre Laurent** et Mlle **Marie-Claude Barrès** (1), transmise par M. Alfred Fessard.

Le nerf carotidien du Lapin comporte deux catégories bien tranchées de fibres myélinisées : on observe, d'une part des fibres de fort diamètre à conduction rapide dont la stimulation entraîne des effets dépresseurs et qui conduisent des influx provenant des barorécepteurs sinusaux, d'autre part des fibres de faible diamètre à conduction lente dont la stimulation provoque des modifications ventilatoires; ces fibres conduisent des influx provenant des chémorécepteurs sinocarotidiens. Les fibres amyéliniques observées dans la partie la plus périphérique du nerf constituent la partie terminale de certaines fibres myélinisées.

Au cours de recherches ultérieures, nous avons constaté que le système chémorécepteur sinocarotidien se comportait comme un système récepteur lent : le temps de réponse du nerf à une stimulation du glomus par anoxie histotoxique (injection intracarotidienne de KCN) est en effet de l'ordre de plusieurs secondes (P. Laurent, M.-C. Barrès, M. Krieger) (2). Par contre, le système barosensible sinocarotidien constitue un récepteur sans temps de latence appréciable. On admet en général que la vitesse de conduction dans les fibres et partant leur diamètre, se trouve liée au caractère de rapidité d'un récepteur; cette notion se trouve confirmée par les résultats de nos recherches sur le nerf intercarotidien.

Dans la présente Note nous montrons que le nerf intercarotidien du Lapin est constitué par deux groupes de fibres myélinisées, ce qui donne à l'histogramme fréquences/diamètres un caractère bimodal. Nous montrons en outre que la stimulation électrique du glomus permet d'évoquer dans le nerf deux potentiels distincts et enfin que la stimulation du bout central du nerf intercarotidien par des salves de chocs d'intensités progressives conduit d'abord à des effets dépresseurs et pour des intensités plus élevées à des effets respiratoires.

1. *Histogramme du nerf intercarotidien.* — Après fixation du nerf au mélange J. de Laguesse et coloration des coupes fines à l'hématoxyline selon Masson, nous avons mesuré les diamètres de toutes les fibres du nerf intercarotidien droit chez six lapins pesant entre 2 800 et 3 100 g (tableau I).

La répartition des fréquences en fonction du calibre est bimodale avec un premier sommet pour les fibres comprises entre 1 et 2 μ, et un deuxième sommet pour les fibres comprises, selon les expériences, entre 5 et 8 μ. La fréquence des fibres les plus fines est nettement plus élevée. En outre, nous avons observé que le nerf se divise presque toujours en plusieurs rameaux à proximité du glomus, mais que pour chacun de ceux-ci l'histogramme reste bimodal. Enfin, tandis qu'on observe constamment de nombreuses fibres amyéliniques dans la partie du nerf proche du glomus carotidien, celles-ci ne sont plus visibles au niveau de la

jonction du nerf avec le glossopharyngien; il est par conséquent logique de penser que ces fibres amyéliniques constituent la partie terminale de fibres myélinisées plutôt qu'une innervation distincte, de nature sympathique par exemple. Ce fait permet d'expliquer la présence des fibres barosensibles amyéliniques mises en évidence par d'autres auteurs (Douglas et Ritchie) ([3]).

Tableau I.

Répartition du nombre des fibres myélinisées selon leur diamètre, dans le nerf intercarotidien droit du Lapin.

Pourcentages de fibres de chaque classe par rapport au nombre total.

N° expérience.	Nombre total de fibres dans chaque nerf.	Diamètres des fibres myélinisées (μ).									
		1-2.	2-3.	3-4.	4-5.	5-6.	6-7.	7-8.	8-9.	9-10.	10-11.
412...	342	57	21,4	2,3	2,3	2,6	8,5	3,2	1,2	1,2	0,3
421...	427	51,5	17,1	1,9	7,2	9,1	11,8	0,5	0,2	0,7	-
422...	441	41,2	25,2	3,4	9,7	11	7,2	2,3	-	-	-
423...	306	42,5	11,7	9,2	7,2	11,1	12,7	3,9	0,7	-	0,3
424...	309	47,6	12,5	2,6	3,7	4,1	6,9	7,7	2	1,6	0,5
425...	483	45,3	23,4	3,1	3,9	8	10,8	3,9	1,4	-	0,2

2. *Potentiel d'action du nerf intercarotidien.* — Nous avons porté des stimulations sur la région sinocarotidienne, faute de pouvoir stimuler le nerf lui-même en raison de sa faible longueur. Les électrodes réceptrices bipolaires étaient posées aussi distalement que possible par rapport au point de stimulation. Nous avons stimulé avec une unité d'isolement par salves de chocs carrés (1 s, 5 Hz, 0,1 ms). Dans ces conditions, le potentiel d'action est composé de deux phases : l'une, la plus précoce et de grande amplitude, est en rapport avec les fibres du plus grand diamètre, la deuxième de faible amplitude est décalée de la première de 1,5 ms dans les conditions habituelles (pour une distance du point de stimulation au point de réception de 4 mm environ); cette dernière phase est, de toute évidence, en rapport avec les fibres du diamètre le plus faible. En raison des conditions expérimentales difficiles, il n'a pas été possible de déterminer de façon valable la vitesse de conduction moyenne de chacune de ces familles de fibres.

3. *Stimulation du nerf intercarotidien et essai de séparation fonctionnelle des activités réflexes dépressive et respiratoire.* — Au cours de ces expériences, nous avons stimulé avec des voltages croissants le bout central du nerf sectionné dans sa partie juxtaglomérulaire (chocs carrés, salves de 10 s, 50 Hz, 0,1 ms). Nous avons enregistré la pression artérielle à l'aide d'un transducteur Statham placé en dérivation sur la carotide homolatérale.

Nous avons calculé la diminution de la pression artérielle systolique en pourcentage de la pression initiale. La ventilation a été contrôlée par inscription du pneumotachogramme (Fleisch) ([4]). Les variations de l'activité respiratoire ont été déterminées en planimétrant la surface sous la courbe du pneumotachogramme pendant les 30 s qui ont suivi le début de la stimulation. Pour chaque voltage, nous avons toujours pris en considération l'effet maximal obtenu. Dans ces conditions, le voltage nécessaire est de deux à quatre fois plus important pour la réponse ventilatoire que pour la réponse dépressive (tableau II). Ceci nous a permis d'établir que les terminaisons sensibles en cause dans la réponse ventilatoire appartiennent aux fibres les plus fines, ce que confirment des expériences de séparation fonctionnelle des deux activités : le pincement ménagé du nerf, en éliminant d'abord les fibres les plus grosses, élève le seuil de stimulation pour les effets dépresseurs. Toutefois au cours de ces expériences, il n'a pas été possible de supprimer la totalité de la réponse dépressive, ce qui implique que les fibres chémoréceptrices et les fibres baroréceptrices les plus fines soient d'un calibre voisin.

TABLEAU II.

Effets dépresseurs et ventilatoires en fonction du voltage de stimulation (unités arbitraires).

L'effet dépresseur (D) est calculé en pourcentage de la pression artérielle systolique avant la stimulation. L'effet ventilatoire (V) est mesuré selon la méthode de Fleisch. L'unité représente la valeur du pneumotachogramme avant la stimulation.

N° expérience.	Unités de stimulation.	0.	1.	2.	4.	6.	8.	10.	12.
156...	D	0	6	8,5	14	–	22,5	–	30
	V	1	1	1	1,05	–	1,17	–	1,34
157...	D	0	8	10	10	–	20	–	24
	V	1	1	1	1	–	1,45	–	2,05
159...	D	0	4	4	9	9	13	9	9
	V	1	1	1	1	1	1,35	1,35	1,50
160...	D	0	20	21	25	24	24	28	23
	V	1	1	1,12	1,39	1,22	1,94	2,09	2,20
163...	D	0	5	11	12	15	11	19	18
	V	1	1	1	1	1,28	1,27	1,45	1,92

Nous avons observé enfin que la séparation en plusieurs rameaux du nerf intercarotidien n'a pas chez le Lapin la même signification que chez le Chien et le Chat; chez ces derniers on admet en effet que le nerf se divise en deux branches : l'une, qui va au glomus, contient les fibres chémosensibles, l'autre, qui parvient au sinus, est constituée par les fibres barosensibles (Eyzaguire et Uchizono) ([5]). Chez le Lapin, la persis-

tance au niveau de chacun des rameaux du nerf intercarotidien (jusqu'à 3) du caractère bimodal de l'histogramme fréquence/diamètre, ne plaide pas en faveur de cette notion.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme C. Marcesquier.

(2) P. Laurent, M. C. Barrès et M. Krieger (sous presse).

(3) W. W. Douglas et J. M. Ritchie, *J. Physiol.*, 134, 1956, p. 167-178.

(4) A. Fleisch, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 14, n° 3, 1956, p. 363-368.

(5) C. Eyzaguire et K. Uchizono, *J. Physiol.*, 159, 1961, p. 268-281.

(*Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris et Laboratoire de Neurophysiologie générale du Collège de France.*)

NUTRITION. — *Influence de l'avitaminose C aiguë sur l'activité des désoxyribonucléases hépatiques du Cobaye.* Note (*) de Mme **Yvonne Hitier** et Mlle **Thérèse Terroine** (1), présentée par M. Jean Roche.

L'avitaminose C aiguë provoque, chez le Cobaye, une stimulation d'activité des DNases hépatiques particulièrement marquée pour la DNase II. Ces variations d'activité sont indépendantes de la sous-alimentation, mais liées spécifiquement à la privation de la vitamine C.

Il ressort d'études antérieures que l'avitaminose C se révélerait comme un facteur d'activation de nombreux enzymes du métabolisme nucléique : 5-nucléotidase (2), 5-adénylic-hydroxydésaminase (3), adénosine désaminase (4) et enfin xanthine oxydase (5).

Il paraît donc intéressant de rechercher si cette avitaminose étend son influence stimulante aux enzymes qui ouvrent la voie au métabolisme nucléique : DNases et RNases. Les présents résultats se rapportent au rôle de la vitamine C dans la régulation des DNases hépatiques.

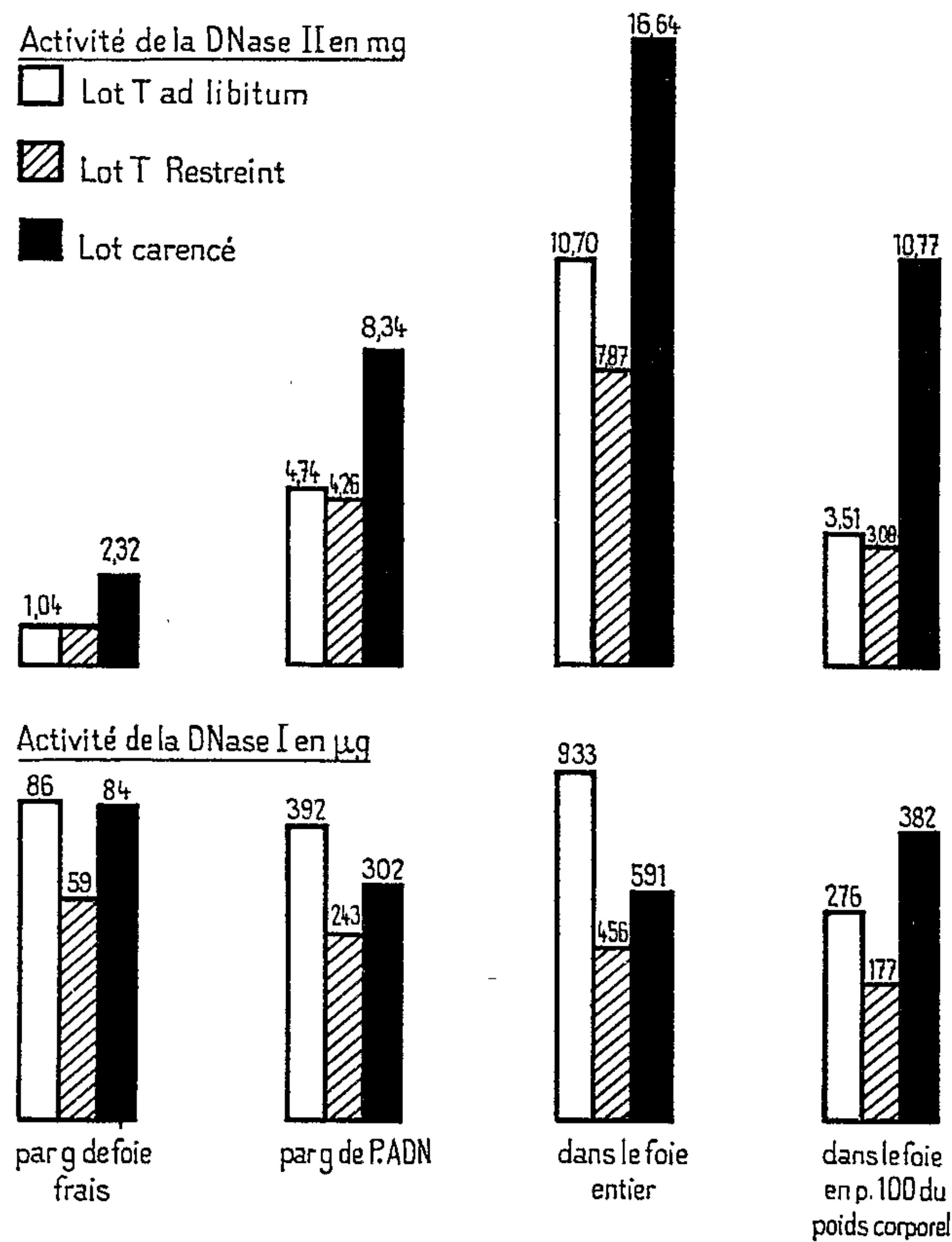
Trente cobayes mâles (variété tricolore) d'un poids initial de 200 g et recevant le régime synthétique de Beaton et coll. (6) sont divisés en trois lots de dix animaux : 1° lot C, privé d'acide ascorbique; 2° lot T, recevant la ration complète donnée *ad libitum*, 3° lot TR, recevant également la ration complète mais donnée en quantité restreinte, égale à celle ingérée par le lot carencé. La comparaison des résultats dans ces différents lots permet de déterminer si l'avitaminose C modifie spécifiquement l'activité des DNases ou agit seulement par suite de la très grave chute d'appétit qu'elle entraîne.

Les trois lots d'animaux sont sacrifiés au bout de 21 jours, ce qui correspond pour les carencés à la période d'avitaminose C aiguë; les poids corporels moyens sont alors respectivement de 155, 257 et 313 g pour les lots C, TR et T. L'activité des DNases I et II est mesurée sur l'homogénat total du foie immédiatement après son prélèvement. Les poids moyens de l'organe frais sont de 6,935; 7,683 et 11,22 g pour les lots C, TR et T. L'activité des deux DNases est mesurée par la méthode de Kowlessar et coll. (7) et exprimée en quantité de P libérée en 1 h.

La quantité en P.ADN du foie [évaluée en P par la méthode de Schmidt et Thannhauser modifiée par Moulé (8)] est de 278, 244 et 220 μg par gramme frais et de 1,19, 1,88 et 2,47 mg par foie total dans les lots C, TR et T.

De l'ensemble des résultats expérimentaux, il ressort que l'avitaminose C stimule l'activité des DNases I et II, mais de façon inégale.

Cette influence stimulante est particulièrement marquée à l'égard de la DNase II dont l'accroissement d'activité est non seulement plus considérable mais surtout plus systématique que celui de la DNase I, puisqu'il



Activités désoxyribonucléasiques du Foie de cobaye carencé en vitamine C.
Valeurs expérimentales.

Activités DNasiques hépatiques dans l'avitaminose C.
Différences en pour cent par rapport aux lots témoins et significations statistiques de ces différences.

	DNase I				DNase II			
Nature des lots.	par gramme de foie frais.	par gramme de P.ADN.	par foie entier.	par foie entier en % poids corporel.	par gramme de foie frais.	par gramme de P.ADN.	par foie entier.	par foie entier en % poids corporel.
TR comparé à T........	−31,6	−38	−51 S	− 36	0	−10	− 26 S	− 12
C » » T........	− 2,6	−22	−36 S	+ 38 S	+121 S	+76 S	+ 55 S	+206 S
C » » TR.....	+42 S	+25	+24	+116 S	+123 S	+96 S	+111 S	+249 S

S, signification statistique pour un seuil de 0,005.

se manifeste quel que soit le mode d'expression utilisé pour rendre compte de l'activité de l'enzyme.

L'augmentation d'activité des DNases I et II dans l'avitaminose C est spécifiquement due à la privation de la vitamine et non à la sous-alimentation d'autant que celle-ci exerce au contraire, toujours par elle-même, une influence dépressive plus ou moins marquée.

Les conséquences métaboliques qu'entraînent les variations d'activité des DNases hépatiques chez le Cobaye scorbutique sont difficiles à établir étant donné l'incertitude actuelle quant aux attributions fonctionnelles précises de ces deux enzymes. Les relations entre les variations du capital hépatique en P.ADN et en DNases I et II dans le scorbut ne peuvent donc être définies clairement.

Quoi qu'il en soit, les présents résultats contribuent à renforcer la notion d'une influence freinatrice de la vitamine C à l'égard de nombreux enzymes du métabolisme nucléique.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles S. Miguet et L. F. Buisson.

(2) T. Terroine et G. Lys, *Arch. Sc Physiol.*, 16, 1962, p. 347.

(3) T. Terroine, *Arch. Sc. Physiol.*, 17, 1963, p. 479.

(4) T. Terroine et Y. Hitier, *Arch. Sc. Physiol.*, 17, 1963, p. 345.

(5) P. Feigelson et B. Lines, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 267.

(6) G. H. Beaton, D. M. Hellbust, W. Paul et A. M. Wright, *J. Nut.*, 70, 1960, p. 321.

(7) O. D. Kowlessar, K. I. Altman et L. H. Hempelmann, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 1955, p. 355.

(8) Y. Moulé, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 241.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *L'activité et le phénomène social chez* Lebistes reticulatus (*Pœciliidæ*, Cyprinodontiformes). Note (*) de M. **Louis Amouriq**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons enregistré l'activité de *Lebistes* au moyen de trois actographes comprenant chacun comme élément principal une cuve de forme différente (horizontale, verticale, circulaire) et cinq ou dix cellules photoélectriques. La description et le fonctionnement des appareils seront publiés ultérieurement.

L'étude des influences grégaires chez les Poissons remonte à environ une trentaine d'années. Shlaifer, 1939 ([5]) observe que les *Carassius auratus* s'élèvent mieux en bande qu'isolément, ils manifestent une augmentation notable de l'intensité respiratoire et de l'appétit en présence d'autres individus. Beaucoup d'auteurs se sont penchés sur la nature des liens qui unissaient les individus. Pour certains, les stimulus visuels représentaient le facteur déterminant. C'est ainsi que Spoomer, 1931 ([6]) prouve que *Morone labrax* s'approche de son image reflétée par un miroir. Shlaifer, 1942 ([5]) signale que les maquereaux (*Pneumatophorus grex*) suivent les congénères dont ils sont séparés par une vitre et que le banc ne peut pas se former lorsqu'ils sont aveuglés. Baerends, 1950 ([1]) note que les alevins de la famille des *Cichlidæ* ne rejoignent leurs parents que si ces derniers se déplacent. D'autres auteurs constatent cependant que des stimulus non visuels peuvent être à l'origine des rassemblements. Wrede, 1932 ([7]) étudie le rôle du facteur chimique dans l'interattraction sociale du Vairon. Breder et Rasquin, 1943 ([3]) prouvent que les groupements de quelques *Characinidæ* aveugles du Mexique se font à l'aide de stimulus non visuels. Enfin, Berwein, 1941 ([2]) et Göz, 1942 ([4]) ont respectivement mis en évidence chez *Phoxinus* le rôle des stimulus visuels et des stimulus chimiques dans la formation des bancs.

Chez *Lebistes* nous avons cherché à déceler une influence réciproque des individus de même sexe ou de sexe opposé sur l'activité.

Influence des stimulus visuels. — Nous avons effectué les tests avec les actographes I et II, dotés respectivement d'une cuve horizontale et verticale. Dans la cuve I nous avons déposé quatre cristallisoirs en matière plastique transparents et étanches à égale distance les uns des autres. Chacun d'eux contient un individu de sexe opposé au poisson éprouvé.

Deux cuves verticales, indépendantes et qui peuvent être juxtaposées sont employées avec l'appareil II. Dans la première évoluent cinq couples de *Lebistes*, dans la seconde le sujet.

Influence des stimulus chimiques. — Pour dégager le rôle du facteur chimique nous avons, dans une nouvelle série d'essais, alimenté goutte à goutte la cuve expérimentale de l'actographe avec de l'eau où

séjournent 25 poissons. Dans les expériences-témoins, nous avons effectué les mêmes essais que précédemment mais avec de l'eau normale.

Influence conjuguée des stimulus visuels et chimiques. — L'enregistrement de la motilité de *Lebistes*, informé de la présence de ses semblables par les stimulus visuels et chimiques s'est effectué avec l'actographe I. La cuve renferme quatre cristallisoirs transparents et perforés contenant chacun un poisson.

Résultats. — Dans nos actographes *les femelles ont exercé une action dynamogène sur la nage du mâle, mais l'inverse n'a pas été constaté.* La plupart de nos résultats nous inclinent à penser que l'hyperactivité des mâles est due plutôt aux influences chimiques que visuelles. L'addition aux stimulus chimiques des stimulus visuels ne provoque aucun surcroît d'activité. Par contre, le rassemblement des individus de même sexe ne provoque aucune hyperactivité.

Substance dynamogène émise par la femelle. — Nos observations nous conduisent à admettre l'existence d'une substance dynamogène émise par les femelles et capable d'engendrer une hyperactivité chez les mâles.

Ce facteur chimique est efficace quand il est sécrété par dix femelles qui ont séjourné pendant 24 h dans un cristallisoir contenant 2 l d'eau. L'action est supprimée par l'ébullition, la substance est donc thermolabile. Elle est stable à la lumière et ne paraît pas liposoluble. C'est la première fois à notre connaissance qu'on met en évidence une pareille régulation de l'activité chez *Lebistes*.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) G. P. Baerends, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 34, 1950.
(2) M. Berwein, *Z. Vergl. Physiol.*, 28, 1941, p. 402-420.
(3) C. M. Breder et P. Rasquin, *Zoologica*, 28, 1943, p. 169-200.
(4) H. Göz, *Z. Vergl. Physiol.*, 29, 1942, p. 1-45.
(5) A. Shlaifer, *Physiol. Zool.*, 11, 1938, p. 408-424 et 12, 1939, p. 381-392; *Zoologica*, 27, 1942, p. 75-80.
(6) J. M. Spoomer, *J. Mar. Biol. Ass.*, nouv. série, 17, 1931, p. 421-448.
(7) W. C. Wrede, *Z. Vergl. Physiol.*, 17, 1932, p. 510-519.

(*Laboratoire de Psychophysiologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Étude de la variation du calcium total au cours du cycle d'intermue chez les Crustacés Amphipodes* Gammarus pulex pulex *L. et* Orchestia gammarella *Pallas. Note* (*) de M. **François Graf**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des concrétions calcaires contenues dans les cæcums de l'intestin moyen des Amphipodes [F. Graf ([1]), ([2])] montre qu'il existe chez ces Crustacés une mise en réserve de calcium avant la mue. L'importance de ces concrétions est en relation avec le mode de vie du Crustacé : très faible chez les *Gammaridæ* épigés, moyenne chez les *Gammaridæ* hypogés et considérable chez les Amphipodes « aériens » (*Talitridæ*).

Nous nous sommes proposé d'étudier la variation du taux de calcium total au cours de l'intermue chez *Gammarus pulex pulex* L. (espèce dulcaquicole épigée) et *Orchestia gammarella* Pallas (Amphipode « aérien »). Les *Gammarus* proviennent d'une source dont l'eau a une teneur moyenne en Ca^{++} de 135 mg/l; les *Orchestia* sont originaires de Roscoff et sont élevées au laboratoire.

Les étapes d'intermue sont déterminées suivant les diagnoses de H. Charniaux-Legrand ([3]). En ce qui concerne les premières étapes d'intermue de *Gammarus*, nous avons classé dans l'étape A les animaux qui

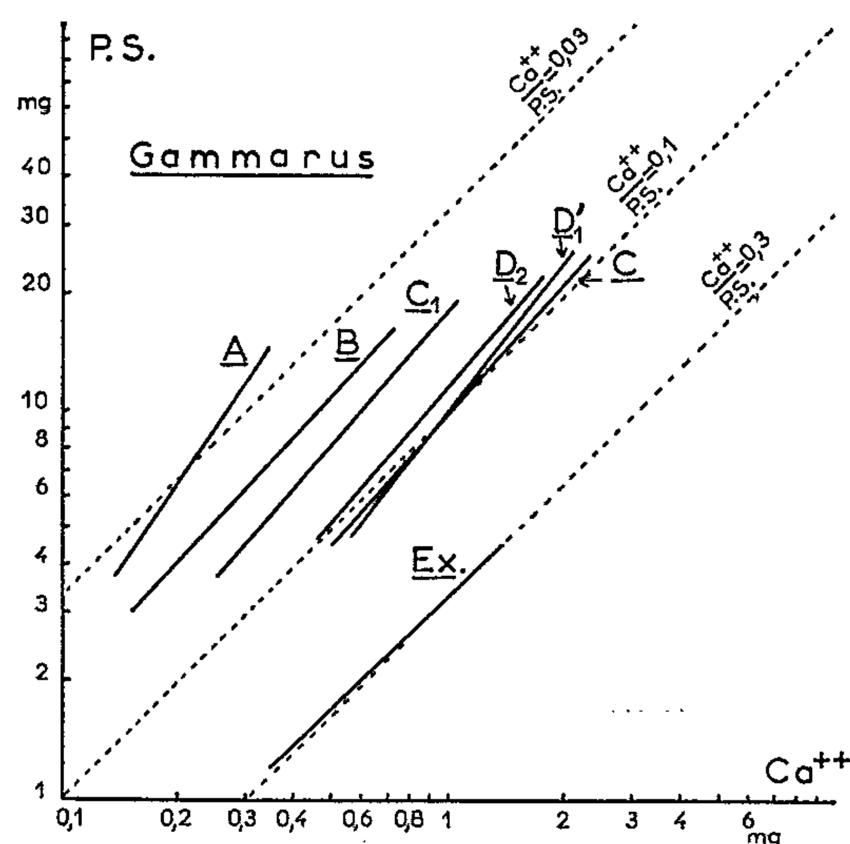


Fig. 1.

ont mué depuis moins de 2 h, dans l'étape B ceux dont les téguments sont très mous et dont le propodite du péréiopode 3 montre en lumière polarisée des disques de calcification non jointifs, et dans l'étape C_1 les animaux dont la cuticule est encore mince, les zones de calcification sont jointives, leurs contours sont alors polygonaux (24 à 48 h après la mue).

Après 24 h de jeûne, les animaux sont desséchés durant 3 h à 110°, pesés, puis incinérés à environ 700°. Le dosage du calcium total des cendres de chaque individu est effectué par complexométrie. Le calcium dosé chez 202 *Gammarus* (22 A, 29 B, 15 C_1, 65 C, 34 D'_1, 37 D_2) et 149 *Orchestia* (20 A, 45 C, 44 D'_1, 20 D''_1, 20 D_2) a été rapporté au poids sec (*fig.* 1 et 2; tableau I) sans tenir compte des variations de ce dernier durant l'intermue.

TABLEAU I.

Rapport moyen $\frac{Ca^{++}}{P.S.}$.

Gammarus.		*Orchestia.*	
A	0,030 0	A	0,067 6
B	0,046 7	C	0,075 8
C_1	0,060 2	D'_1	0,076 6
C	0,099 5	D''_1	0,078 9
D'_1	0,094 4	D_2	0,084 6
D_2	0,083 5		
Exuvie	0,294	Exuvie	0,188

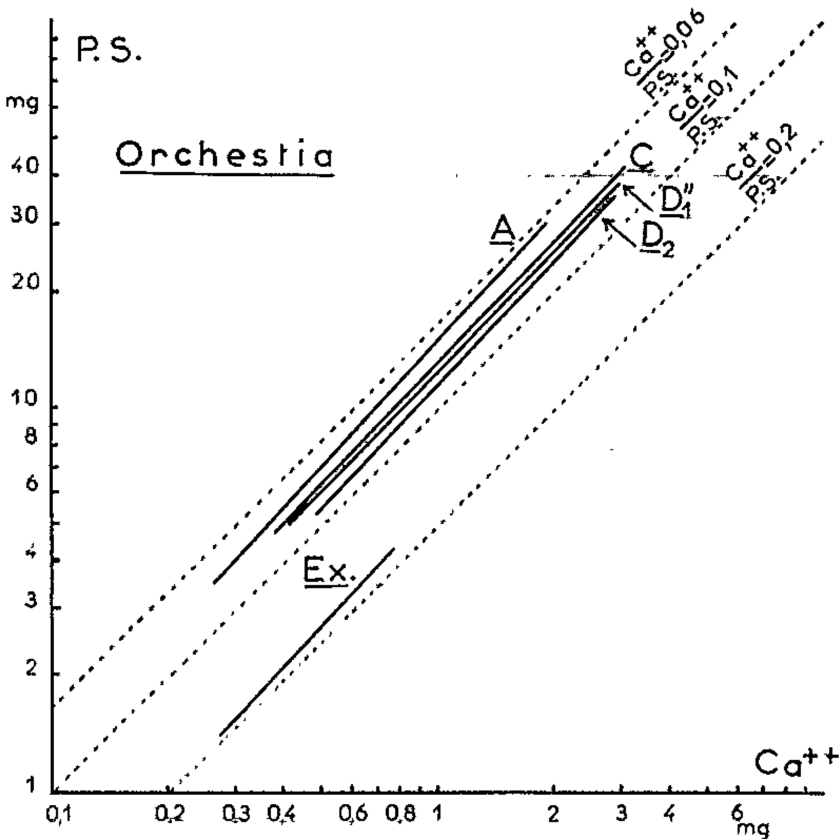


Fig. 2.

De cette étude, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

1° La variation du rapport Ca/P. S. au cours de l'intermue est très grande dans le cas de *Gammarus*, réduite dans le cas de *Orchestia*.

2° Alors que le rapport Ca/P. S. de l'étape D_2 est identique pour ces deux Amphipodes, le rapport Ca/P. S. de leur exuvie est beaucoup plus élevé chez *Gammarus*.

3° Le rapport Ca/P. S. est maximal en C pour *Gammarus*, en D_2 pour *Orchestia*.

Les deux premières remarques nous permettent d'affirmer que, comparativement aux *Gammarus*, les *Orchestia* ont, au moment de la mue, des réserves importantes de calcium qui proviennent de la résorption de

l'ancienne cuticule. Nous avons vérifié que les concrétions calcaires stockées dans les cæcums de l'intestin moyen des *Orchestia* correspondent bien à ces réserves en effectuant des dosages de ces concrétions. Pour un individu arrivé à l'étape D_4 avec 1 mg de calcium total, la distribution de ce calcium se répartit de la façon suivante : 0,32 mg seront rejetés avec l'exuvie, 0,43 mg sont stockés dans les cæcums et 0,25 mg localisés dans la nouvelle cuticule et différents tissus. Chez un individu qui vient de muer, il y a, pour 1 mg de calcium total, 0,64 mg de Ca^{++} dans les cæcums postérieurs et 0,36 mg dans le reste du corps.

En ce qui concerne les *Gammarus*, le stockage de calcium est insignifiant sinon nul. La diminution du rapport Ca/P. S. au cours de la période d'intermue D'_1-D_2 (3e remarque) implique une élimination de calcium avant la mue. Un rejet de concrétions calcaires a d'ailleurs été observé avant la mue chez le *Gammaridæ* hypogé *Niphargus* [R. Husson ([3]), F. Graf ([4])] ainsi que chez *Gammarus* [F. Graf ([4])].

Le *Gammarus* a la possibilité d'échanges directs avec son milieu : même privé d'apport alimentaire, il atteint le stade de calcification C_1 en moins de 48 h et le stade C en 3 à 6 jours [F. Schumann ([5]), M. Vincent ([6])]. Ceci explique que ses réserves soient très faibles.

Au contraire, les *Orchestia* (Amphipodes « aériens ») ne peuvent se procurer les substances minérales que par la voie buccale. Comme après la mue, l'animal est incapable de s'alimenter, les réserves contenues dans ses cæcums postérieurs satisfont les 2/3 de ses besoins.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2191.
([2]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1242.
([3]) *Arch. zoo. exp. et gén.*, 88, 1952, p. 178-204.
([4]) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12, 1950, p. 309.
([5]) *Zool. Jahrb. Allg. Zool.*, 44, 1928, p. 623.
([6]) *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1274.

(*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

BIOLOGIE. — *Effets immédiats et transmis des implantations de corps allates sur la fécondité et la descendance des femelles de* Locusta migratoria migratorioides *(R. et F.), phase gregaria (Insecte Orthoptéroïde).* Note (*) de M. **Pierre Cassier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des implantations répétées de corps allates actifs « solitarisent » la descendance des femelles grégaires du Criquet migrateur et accroissent leur fécondité : diminution du poids des larves à la naissance, augmentation du nombre des ovarioles chez les larves nouveau-nées, accroissement du nombre moyen des oothèques et du nombre des œufs par ponte, etc.

Le groupement provoque chez les femelles reproductrices du Criquet migrateur (*Locusta migratoria migratorioides* R. et F.) une réduction de la taille et de l'activité des corps allates [(4), (8), (9), (10), (13)] et une diminution très importante de la fécondité (effets immédiats) : diminution du nombre des oothèques, du nombre des œufs par ponte [(2), (7), (12)]. De plus (effets transmis) si les larves nouveau-nées de filiation grégaire sont noires, lourdes (15 à 28 mg) et ont un nombre réduit d'ovarioles (60 à 70), celles de filiation solitaire sont beiges, légères (8 à 15 mg) et possèdent un grand nombre d'ovarioles (100 à 120) [(1), (2), (3)]. D'une manière générale le poids à l'éclosion d'une larve femelle est d'autant plus élevé que le nombre des ovarioles est plus petit. Il semble donc que la fécondité des femelles et les caractéristiques de leur descendance soient fonction du taux d'hormone juvénile dans l'hémolymphe. C'est ce que nous avons voulu démontrer.

Matériel et techniques. — Nos expériences ont porté exclusivement sur le Criquet migrateur (*Locusta migratoria migratorioïdes* R. et F.) dont les conditions d'élevage ont été décrites par ailleurs [(2), (6)]. 75 mâles et 15 femelles issus d'un élevage groupé normal (150 adultes) sont répartis, 10 jours après leur métamorphose en trois lots identiques :

Premier lot. — « Témoins » : 5 femelles et 25 mâles normaux.

Deuxième lot. — « Contrôles » : 25 mâles normaux et 5 femelles recevant tous les 4 jours, en injection abdominale, 0,01 ml de sérum de Beadle et Ephrussi (5) stérilisé par ébullition.

Troisième lot. — « Opérés » : 25 mâles normaux et 5 femelles subissant tous les 4 jours l'implantation abdominale de deux paires de corps allates repris dans 0,01 ml du liquide physiologique précédent. Ces glandes ont toujours été prélevées sur des imagos mâles identiques aux témoins. Les modes de prélèvement et d'implantation ont été préalablement décrits (5).

Implantations et injections se font au travers de la membrane intersegmentaire unissant les tergites abdominaux 1 et 2, alternativement à droite et à gauche. Opérés et contrôlés ont subi neuf de ces interventions.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

		Témoins.	Contrôlés.	Opérés.
Effets immédiats.	Nombre d'oothèques par femelle.......	4,80	4,80	7,20
	Nombre d'œufs par oothèque.........	54,70	53,30	67,55
Effets transmis.	Poids des larves à la naissance.........	20,00	19,85	17,50
	Couleurs { noires...	78,25 %	72,70 %	5,90 %
	Couleurs { beiges...	8,70 »	9,10 »	67,60 »
	Nombre d'ovarioles..	71,10	72,10	79,95

1° Les injections du seul sérum de Beadle et Ephrussi sont sans effet sur la fécondité des femelles (effets immédiats) et sur les caractéristiques de leur descendance (effets transmis). Les faibles différences relevées entre témoins et contrôles ne sont pas significatives.

2° Les implantations de corps allates accroissent très fortement la fécondité des femelles opérées :

— augmentation de 50 % du nombre moyen des oothèques déposées par chaque femelle;

— accroissement de 23,5 % du nombre des œufs par oothèque.

3° La descendance des femelles opérées acquiert des caractéristiques solitaroïdes :

— diminution de 12,5 % du poids moyen des larves nouveau-nées;

— augmentation du pourcentage des oothèques fournissant des larves beiges et diminution corrélative du pourcentage des oothèques donnant des larves noires;

— accroissement de 11,1 % du nombre des ovarioles des larves femelles à la naissance.

La fécondité des femelles de *Locusta* dépend bien, ainsi que nous le supposions, du taux d'hormone juvénile présente dans l'hémolymphe donc du niveau d'activité des corps allates. De la sorte, les implantations répétées de *corpora allata* « solitarisent » les femelles grégaires et leur descendance.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) F. O. ALBRECHT et M. VERDIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 203.
(2) F. O. ALBRECHT, M. VERDIER et R. E. BLACKITH, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 92, 1958, p. 349.
(3) F. O. ALBRECHT, M. VERDIER et R. E. BLACKITH, *Nature*, 184, 1959, p. 103.
(4) D. B. CARLISLE et P. E. ELLIS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1059.
(5) P. CASSIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4048.
(6) P. CASSIER, *Insectes sociaux*, 11, n° 2, 1964, p. 131.
(7) P. HUNTER-JONES, *Anti-Locust Bull.*, 29, 1958, 32 pages.
(8) L. JOLY, *Thèse*, Strasbourg, 1960, 103 pages.
(9) P. JOLY, *Colloque C. N. R. S.*, n° 114, 1962, p. 77.

([10]) B. NICKERSON, *Nature*, Londres, 174, 1954, p. 357.
([11]) M. J. NORRIS, *Anti-Locust Bull.*, 6, 1950, 48 pages.
([12]) M. PAPILLON, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 93, 2, 1960, p. 203.
([13]) G. B. STAAL, *Studies on the physiology of phase induction in* Locusta migratoria migratorioides (*R. et F.*), 1961, H. Veenmann und Zonen Wageningen (*Thèse*, 124 pages).

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

GÉNÉTIQUE. — *Aptitudes sexuelles d'hybrides trispécifiques et obtention d'un produit quadrispécifique de* Chrysocarabus *Thoms.* (*Coléopt. Carab.*). Note (*) de M. **Clément Puisségur**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Diverses combinaisons d'hybrides trispécifiques de *Chrysocarabus* (*Cc. lineatus* Dej. × *Cc. splendens* Oliv. × *Cc. auronitens* Fabr.) établissent la stérilité générale des mâles hybrides et la possibilité, grâce à la fertilité partielle des femelles correspondantes, d'obtenir sous certaines conditions des produits quadrispécifiques.

Comme chez les Faisans, la réalisation d'hybrides trispécifiques est possible chez les *Chrysocarabus*. C'est ainsi que j'ai obtenu [1] 11 imagos (7 ♀♀, 4 ♂♂) en combinant *Chrysocarabus* s. str. *lineatus* Dej., *splendens* Oliv. et *auronitens* Fabr. de la manière suivante : ♀ F_1 (♀ *l* × ♂ *s*) × ♂ *a*. Dix de ces produits composites (6 ♀♀, 4 ♂♂) ont vécu assez longtemps pour être génétiquement expérimentés, la dernière femelle étant morte après deux mois seulement de vie active.

1. Expériences avec les mâles trispécifiques. — Elles ont eu lieu au cours de leur première année d'âge, aucun de ces mâles n'ayant vécu au-delà. Elles se sont déroulées suivant deux variantes :

A. *Combinaison d'un mâle trispécifique avec une femelle d'espèce parente :*

— ♀ *s* × ♂ (*l* × *s* × *a*) : Copulation observée, mais ponte nulle.

— ♀ *auronitens festivus violaceopurpureus* × ♂ (*l* × *s* × *a*) : Dans ce cas, le mâle trispécifique a été combiné avec une femelle d'espèce parente, mais de sous-espèce différente et, de surcroît, de mutation mélanisante. Ni accouplement, ni ponte.

B. *Combinaison d'un mâle trispécifique avec une femelle hybride* F_1 *de deux espèces parentes :*

— ♀ F_1 (*l* × *a*) × ♂ (*l* × *s* × *a*) : Résultat négatif. Accouplement sans ponte.

— ♀ F_1 (*l* × *s*) × ♂ (*l* × *s* × *a*) : Ponte de 12 œufs stériles.

2. Expériences avec les femelles trispécifiques. — Les tests ont eu pour objectif l'essai de réalisation d'hybrides quadrispécifiques, en combinant les femelles trispécifiques avec les mâles d'espèces non parentes. Dans ce but deux nouvelles espèces sont entrées dans le jeu : *Chrysocarabus* S. str. *punctatoauratus* subsp. *barthei* Lap. et *Chrysotribax hispanus* Fabr. La longévité de certaines femelles hybrides a permis d'étendre les expériences sur deux ans.

A. *Combinaison de femelles trispécifiques avec Cc. punctatoauratus barthei.* — Les deux femelles ainsi dirigées, maintenues deux ans en expérience, avec des mâles renouvelés d'une année à l'autre, se sont comportées identiquement la première année (aucune ponte), mais ont divergé l'année d'après, l'une d'elles ne pondant pas encore, tandis que l'autre déposait trois œufs; l'un des deux embryonnés engendrait une

larve hybride quadrispécifique ($l \times s \times a \times p$). L'étude comparative de cette larve, qui n'a pas dépassé le deuxième âge, sera faite ultérieurement.

B. *Combinaison de femelles trispécifiques avec Ct. hispanus.* — Sur les quatre femelles restantes ainsi associées deux ont pu subir la confrontation deux années consécutives. Mais bien que des copulations aient été notées chez tous les couples, aucun œuf n'a été pondu.

CONCLUSIONS. — 1. L'obtention d'un organisme hybride quadrispécifique chez les *Chrysocarabus* s. str. apparaît d'un exceptionnel intérêt, puisqu'il fait le pendant chez les Insectes à ce qui se produit chez les Oiseaux.

La réalisation d'une larve quadrispécifique laisse espérer la possibilité d'une réussite imaginale lors d'une circonstance exceptionnellement favorable.

2. Les échanges factoriels deviennent de plus en plus malaisés au fur et à mesure qu'on engage de nouvelles espèces dans la chaîne mais restent encore possibles au quatrième maillon à condition de demeurer à l'intérieur du cercle des *Chrysocarabus* s. str. Au contraire, l'introduction d'un *Chrysotribax* a été entièrement négative. Il y a là, à mon sens, une raison supplémentaire de séparer au sein du genre *Chrysocarabus* s. l. les deux sous-genres distingués par R. Jeannel.

3. La stérilité des mâles hybrides bispécifiques a été abondamment démontrée dans un récent travail [1]. Comme il fallait s'y attendre elle est partagée par les mâles trispécifiques.

Par contre, sur six femelles trispécifiques éprouvées, l'une s'est montrée fertile mais seulement la seconde année. C'est une nouvelle illustration des faits de gonomothélydie et d'amélioration des aptitudes sexuelles avec l'âge, phénomènes déjà largement mis en évidence chez les femelles hybrides bispécifiques.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

[1] C. PUISSÉGUR, *Recherches sur la génétique des Carabes* (Chrysocarabus *et* Chætocarabus) (*Thèse*, 1964, Supplément n° 18 à *Vie et Milieu*, p. 1-288, 71 figures, 44 tableaux 8 planches).

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

BIOPHYSIQUE QUANTIQUE. — *Influence de la liaison hydrogène sur le moment dipolaire des paires purine-pyrimidine des acides nucléiques* [1]. Note (*) de Mmes **Hélène Berthod** et **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant la méthode de Del Re [2] modifiée [3] pour le calcul de la distribution des électrons σ des molécules conjuguées et la méthode de Hückel convenablement calibrée [3] pour le calcul de la distribution des électrons π, nous avons déterminé dans un travail antérieur [4], les moments dipolaires des bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques et déduit de là, par composition vectorielle, les moments approximatifs des paires complémentaires, adénine-thymine et guanine-cytosine. Dans la présente Note nous nous proposons de perfectionner ce résultat par une évaluation explicite de la contribution des liaisons hydrogène aux moments des paires complémentaires.

Pour cela, nous avons déterminé semi-empiriquement les paramètres à attribuer aux atomes participant à ces liaisons, en utilisant comme composés de référence les complexes phénol-triméthylamine [5] et pyridine-acide acétique [6] dont les moments dipolaires expérimentaux sont connus.

Les paramètres δ^0_μ intervenant dans l'expression de l'hamiltonien de la méthode de Del Re [2] ont été modifiés en tenant compte de l'accroissement d'électronégativité de l'atome accepteur de proton et de la diminution d'électronégativité du donneur de proton; cette modification a été de $\pm$ 0,04 selon le cas par rapport aux valeurs déterminées précédemment pour des molécules isolées [3]. Nous avons adopté pour le paramètre $\varepsilon_{\mu\nu}$ sur la liaison hydrogène la valeur 0,07 qui donne un rapport $\varepsilon_{N...H}/\varepsilon_{NH}$ de l'ordre de celui obtenu pour les électrons π [7]. Le paramètre d'effet inductif pouvant être considéré comme négligeable sur la liaison hydrogène, nous avons posé $\gamma_{X...H} = 0$.

Tableau I.

	μ théoriques (en debyes).			
	μ_σ.	μ_π.	μ_{tot}.	μ_{exp}.
Complexe phénol-triméthylamine.				
Phénol	1,11	1,89	1,40	1,53
Triméthylamine	0,75	–	0,75	0,86
Complexe { Composition géométrique	1,65	1,89	2,03	–
Complexe { Introduction explicite de la liaison H	3,11	1,41	3,38	3,24 [5]
Complexe pyridine-acide acétique.				
Acide acétique	0,58	1,98	1,41	1,7
Pyridine	1,44	0,86	2,30	2,22
Complexe { Composition géométrique	1,77	1,69	1,89	–
Complexe { Introduction explicite de la liaison H	2,52	1,77	3,13	2,93 [6]

La répartition des charges π dans les complexes a été calculée par la méthode proposée par l'une de nous [7], en utilisant les paramètres de Hückel appropriés [3].

Les valeurs obtenues pour les moments dipolaires des deux complexes de référence précités sont données dans le tableau I, en parallèle avec les valeurs expérimentales et avec les valeurs des moments théoriques totaux obtenus par simple composition géométrique des moments calculés séparément pour les deux molécules composantes.

On constate dans les deux cas que le fait d'introduire un moment calculé pour la liaison hydrogène permet d'obtenir une amélioration très nette par rapport aux valeurs obtenues par simple composition géométrique.

Nous avons alors utilisé le procédé ainsi mis au point pour calculer les moments dipolaires des paires des bases complémentaires des acides nucléiques. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

Moments théoriques.

		μ_σ.	μ_π.	μ_{tot}.	θ (*).
Paire adénine-thymine.					
Adénine		0,50	2,70	3,17	–
Thymine		0,62	3,07	3,45	–
Complexe	Composition géométrique	0,55	1,10	0,57	— 37°
	Introduction explicite de la liaison H	1,83	1,37	1,78	— 93°
Paire guanine-cytosine.					
Guanine		1,01	5,82	6,68	–
Cytosine		1,57	5,39	6,97	–
Complexe (avec trois liaisons H)	Composition géométrique	1,86	5,35	6,96	— 98°
	Introduction explicite de la liaison H	2,92	5,88	8,58	— 103°

(*) θ est l'angle du moment avec l'axe N_3C_6 de la purine.

On constate que l'introduction explicite de la liaison hydrogène entraîne une augmentation appréciable des moments par rapport à ceux obtenus par simple composition des moments individuels des bases, et ce pour les deux paires, sans cependant modifier notre conclusion antérieure [4] prévoyant un moment relativement faible pour la paire A-T et un moment nettement plus grand pour la paire G-C. On remarque toutefois une modification importante de la direction du moment global dans le cas de la paire adénine-thymine, alors que la modification de la direction est faible pour la paire guanine-cytosine. Ces variations sont imposées évidemment par le sens, la direction et le nombre des liaisons hydrogènes. Selon le résultat présent la direction du moment est très semblable dans les deux paires.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) En plus de fonds nationaux ce travail a bénéficié de la subvention n° GM 11315-01 accordée à l'Institut de Chimie théorique de l'Université de Wisconsin par le National Institutes of Health.

(2) G. DEL RE, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4031.
(3) H. BERTHOD et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(4) H. BERTHOD et A. PULLMAN, *Biopolymers* (sous presse).
(5) J. R. HULETT, J. A. PEGG et L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3901.
(6) M. DAVIES et L. SOBCZYK, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3000.
(7) A. PULLMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5435.

(*Institut de Biologie physico-chimique*, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Action inhibitrice du manganèse sur la synthèse* in vitro *de la phosphatase alcaline par des fractions particulées d'*Escherichia coli. Note (*) de MM. **Jean Guillaume, Jean Pelmont, Lionel Arnold Manson** et **Bention Nisman**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le manganèse inhibe la synthèse *in vitro* de la phosphatase alcaline alors que dans les mêmes conditions, il favorise celle des protéines et du RNA. L'addition de zinc, après bloquage de la synthèse des protéines, permet de retrouver une partie de l'activité enzymatique.

Bishop et coll. (1) ont étudié la synthèse *in vitro* de la phosphatase alcaline à l'aide de fractions particulées d'*E. coli* appelées P_1 dont la préparation et les propriétés avaient été décrites par Nisman et coll. (2). Récemment, le mécanisme de la répression de la synthèse de la phosphatase par le phosphate minéral a été envisagé par Manson et coll. (3) : en présence de phosphate, les particules, soit P_1, soit PFE (provenant de P_1 traité par les ultra-sons), synthétisent un précurseur inactif; celui-ci est transformé en enzyme active par incubation ultérieure en présence de zinc. Cependant le phosphate, ajouté au système de réaction, diminue globalement la synthèse des protéines; l'addition de manganèse en vue de contre-balancer cet effet, provoque un bloquage total de la formation de la phosphatase. Dans cette Note, nous décrivons l'inhibition spécifique par le Mn^{++} de la synthèse de la phosphatase.

Nous avons utilisé les souches Hfr K 10 ($P^+ R_1^+ R_2^+$) et 200 PSF Lac^+. La préparation des sphéroplastes, des fractions P_1 et PFE a été décrite par ailleurs [(2), (4)] ainsi que les systèmes de synthèse et le dosage de la phosphatase (1); la concentration en *p*-nitrophénylphosphate utilisée dans le test enzymatique a été portée à 10 mg/ml.

Résultats. — La présence de manganèse dans le mélange de réaction augmente considérablement la synthèse, par les fractions particulées d'*E. coli*, de la β-galactosidase induite (tableau I). De même, le manganèse

Tableau I.

Effet du manganèse sur la synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_1 *de la souche* 200 PSF Lac^+.

Mêmes conditions expérimentales que dans le tableau I (*Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4537) à l'exception que le Mn^{++} est omis. Les résultats sont exprimés en unités de β-galactosidase par milligramme de protéine du P_1.

	Temps d'incubation à 37 °C.	
	120 mn.	240 mn.
Mélange de réaction sans Mn^{++}	94	253
+ Mn^{++}, 0,5 μM/ml	346	849
+ Mn^{++}, 3 μM/ml	554	1 110

stimule l'incorporation de la méthionine ^{14}C dans les protéines formées par les particules P_1 ou PFE comme on peut le constater dans la dernière colonne du tableau III. Ceci a vraisemblablement pour cause l'activation de la RNA-polymérase par le manganèse, décrite par Chamberlain et Berg ([5]); l'incorporation du CTP α-32-P dans les RNA par les PFE est, en effet, favorisée par la présence de manganèse (tableau II).

TABLEAU II.

Effet de l'orthophosphate sur l'incorporation du CTP α-32-P *dans les RNA par les PFE d'*E. coli K 10.

Mélange d'incubation contenant pour 1 ml : Tris pH 7,3 : 100 μM; mélange d'acides aminés, 0,1 ml; CTP, 0,3 μM; UTP, 0,6 μM; GTP, 0,6 μM; ATP, 0,7 μM; KCl, 133 μM; CTPα-32-P, 92 500 coups/mn. Les échantillons, après incubation à 37°C, sont précipités avec un volume égal de TCA 10 %, filtrés sur filtres millipore et lavés plusieurs fois avec du TCA 10 % ; les filtres sont séchés et comptés dans un compteur Nuclear-Chicago.

Les résultats sont exprimés en coups par minute et par milligramme de protéines des PFE.

	Temps d'incubation.	
	15 mn.	30 mn.
Mélange de réaction sans Mn^{++}	1 920	2 210
+ Mn^{++}, 3 M/ml	8 240	11 650

Par contre, l'étude de l'activité phosphatasique obtenue après incubation des fractions P_1 ou PFE, dans les conditions habituelles de synthèse, montre l'action inhibitrice presque totale du manganèse (1 μM/ml) sur la formation de l'enzyme active (tableau III). La présence de manganèse n'apporte aucune modification dans la détermination de l'activité de l'enzyme synthétisée. La dissociation des effets du manganèse, activateur de la synthèse des protéines, mais inhibiteur de celle de la phosphatase suggère que celui-ci pourrait bloquer la synthèse au niveau d'un précurseur inactif. La possibilité de réassocier par le zinc les deux monomères de la phosphatase démontrée par Schlessinger ([6]) et confirmée par Manson et coll. ([3]) nous a amené, à étudier l'action du zinc sur les produits de la synthèse effectuée en présence de manganèse. La post-incubation avec le zinc est faite en présence de chloramphénicol afin de bloquer toute synthèse ultérieure de protéines. Le tableau III montre qu'il n'y a pas de différences significatives entre l'activité des enzymes formées en absence de manganèse quand la post-incubation est faite, soit avec du Zn^{++}, soit avec le mélange $Zn^{++} + Mn^{++}$; si l'on compare au témoin non post-incubé, on constate une augmentation de l'activité, variable suivant les expériences (de 0 à 13 %) et due, sans doute, aux quantités différentes de zinc retenues par les particules. Dans un système inhibé par le manganèse, la post-incubation en présence de zinc augmente de deux à trois fois l'activité enzymatique; les différences, en valeurs absolues, sont bien supérieures à celles observées pour les témoins incubés en absence de manganèse.

TABLEAU III.

Inhibition par le Mn^{++} *de la synthèse* in vitro *de la phosphatase alcaline et effet de la post-incubation en présence de* Zn^{++}.

La post-incubation est effectuée durant 2 h à 37°C, en tampon Tris 0,5 M, pH 8,0; mercaptoéthanol, 10^{-3} M; chloramphénicol, 1 mg/ml (Zn^{++}, 10^{-3} M; Mn^{++}, 10^{-3} M). Chaque résultat est la moyenne donnée par trois mélanges de réaction en présence de la même fraction particulée.

	Nombre d'unités synthétisées par milligramme de protéines. Temps zéro.	Après 4 h à 30°C.	Δ	Millimicromoles de méthionine ¹⁴C incorporés après 4 h d'incubation.
	Fraction P_1.			
Mélange de réaction sans Mn^{++} :				
Témoin	438 ± 9	987 ± 26	549 ± 35	4,04
Post-incubé	429 ± 4	978 ± 30	548 ± 34	–
Post-incubé + Zn^{++}	543 ± 15	1164 ± 35	621 ± 50	–
Post-incubé + Mn^{++}	498 ± 3	1053 ± 22	555 ± 25	–
Post-incubé + Zn^{++} + Mn^{++}	504 ± 4	1101 ± 18	597 ± 22	–
+ Mn^{++} 1 μM/ml :				
Témoin	417 ± 6	489 ± 12	82 ± 18	6,38
Post-incubé	399 ± 4	489 ± 10	90 ± 14	–
Post-incubé + Zn^{++}	540 ± 3	828 ± 4	288 ± 7	–
	Fraction PFE (*).			
Mélange de réaction sans Mn^{++} :				
Témoin	252 ± 2	361 ± 4	109 ± 6	1,55
Post-incubé	245 ± 4	359 ± 3	114 ± 7	–
Post-incubé + Zn^{++}	276 ± 3	386 ± 2	110 ± 6	–
+ Mn^{++} 1 μM/ml :				
Témoin	198 ± 2	218 ± 3	20 ± 5	2,74
Post-incubé	190 ± 1	213 ± 3	23 ± 4	–
Post-incubé + Zn^{++}	223 ± 1	278 ± 2	55 ± 3	–

(*) Les fractions PFE et P_1 ont été conservées 24 h à 0°C avant utilisation, ce qui a entraîné une baisse considérable de l'activité biosynthétique.

Il apparaît donc que le manganèse bloque spécifiquement la synthèse *in vitro* de la phosphatase alcaline au niveau d'un précurseur inactif, pouvant être transformé en enzyme active par addition de zinc.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(¹) D. H. L. BISHOP, C. ROCHE et B. NISMAN, *Biochem. J.*, 90, 1964, p. 378.
(²) B. NISMAN, H. FUKUHARA, J. DEMAILLY et C. GÉNIN, *Bioch. Bioph. Acta*, 55, 1962, p. 704.
(³) L. A. MANSON, J. PELMONT et B. NISMAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6261.
(⁴) B. NISMAN, J. PELMONT, J. DEMAILLY et A. YAPO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4536.
(⁵) CHAMBERLAIN et BERG, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 81.
(⁶) M. J. SCHLESSINGER et C. LEVINTHAL, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 1.

(*Laboratoire d'Enzymologie microbienne, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Sur le transport de corpuscules d'allure rickettsienne par un spermatozoïde. Étude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Pierre-L. Maillet** et **Roger Folliot** (1), transmise par M. Raymond A. Poisson.

Il est montré que des corpuscules d'allure rickettsienne peuvent envahir le noyau des cellules sexuelles mâles sans apparemment les léser, et se trouver ainsi transmis par le sperme éjaculé.

En étudiant la spermatogenèse des Homoptères, notamment de la Cigale *Lyristes plebejus* Scop., au microscope électronique (*pl.* I, A) notre attention a été attirée, dans le cas de certains individus, par des images d'envahissements de noyaux par des microorganismes. Ces corpuscules, de taille réduite (0,2 à 0,4 μ de diamètre sur 1 à 1,5 μ de longueur), possèdent une membrane limitante nette et un contenu hétérogène. Diverses étapes de ce phénomène ont été décelées.

Dans le testicule, les cellules sexuelles à tous les stades de leur différenciation peuvent se trouver envahies (*pl.* I, B; *pl.* II, A, B, C). Les microorganismes pénètrent dans le noyau de ces cellules en repoussant la membrane nucléaire (*pl.* II, A). En conséquence, celle-ci enveloppe complètement les corpuscules rentrés (*pl.* I, B). Nous constatons la multiplication de ces microorganismes, au sein du noyau, par division binaire selon un plan oblique. Certaines images d'accolement longitudinal font penser à une copulation (?) (*pl.* II, B).

D'autre part, nous constatons la présence de ces corpuscules dans les cellules de la paroi du *canal déférent* (cellules musculaires externes et cellules sécrétrices internes). Là aussi, des images d'entrée et de multiplication dans les noyaux de ces cellules sont visibles. Enfin, la présence de ces mêmes microorganismes dans la lumière du canal déférent, est repérée, ainsi que leur pénétration dans les têtes des spermatozoïdes mûrs englués au spermatodesme en voie de descente (*pl.* IV, B).

Ces corps étrangers ne semblent gêner en aucune façon le déroulement normal de la spermiogenèse [apparition de la structure nucléaire caractéristique des jeunes spermatides (*pl.* II, C), densification et allongement du noyau, maturation du spermatozoïde]. La formation des spermatodesmes [Maillet (2), Chevallier (3), (4)] et leur descente dans le canal déférent ne sont pas perturbées.

Seules cependant, quelques cigales présentent ce phénomène. Elles ont été disséquées « apparemment saines » et il ne nous est, par suite, pas possible d'indiquer un pourcentage quelconque de parasitisme.

Discussion. — Par leurs dimensions, leur caractère pléomorphe, leur division binaire selon un plan oblique, leur intracellularité, leur structure (enveloppe et « âme »), les microorganismes dont il est question dans cette Note, sont vraisemblablement à rapprocher des *Rickettsies.*

Mais des parasites *intranucléaires* sont rarement cités dans la littérature et, en outre, la plupart des Rickettsies sont intracytoplasmiques. Cependant, parmi les Rickettsies pathogènes (pour l'Homme), l'agent des fièvres pourprées affecte non seulement le cytoplasme, mais aussi le noyau des cellules [Wolbach ([5]), Pinkerton ([6]), ([7])]. C'est en effet le cas pour *Dermacentroxenus rickettsi* Wolbach agent de la « fièvre pourprée des Montagnes Rocheuses » et pour *Dermacentroxenus conori* (Brumpt) agent de la « fièvre boutonneuse », encore appelée « fièvre de Marseille », endémique sur le pourtour du bassin méditerranéen et transmis par la tique du chien *Rhipicephalus sanguineus* Latr. Parmi les Rickettsies non pathogènes *Coxiella popilliæ* Dutky et Gooden qui affecte les larves d'un Coléoptère *Popillia japonica* Newman, est également signalé comme parasitant les noyaux des cellules [Dutky et Gooden ([8])]. Nous ajoutons donc une nouvelle observation aux rares exemples déjà connus de parasites intranucléaires.

De plus, le cas que nous présentons est d'un intérêt biologique beaucoup plus important. Il se présente, en effet, dans des noyaux de spermatides ou de spermatozoïdes apparemment non lésés et donc susceptibles de transmettre (car le sperme infecté est éjaculé), héréditairement par la voie mâle, un microorganisme parasite. La voie transovarienne de transmission héréditaire de beaucoup de microorganismes (symbiontes, virus, rickettsies, etc.) est déjà bien établie. Cependant, jusqu'à ce jour, le rôle exact du mâle, vecteur possible, n'est pas nettement défini. Dès 1919,

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

A. Coupe transversale d'un cyste de lobe testiculaire de cigale saine (*Lyristes plebejus*). (G × 17 500.)

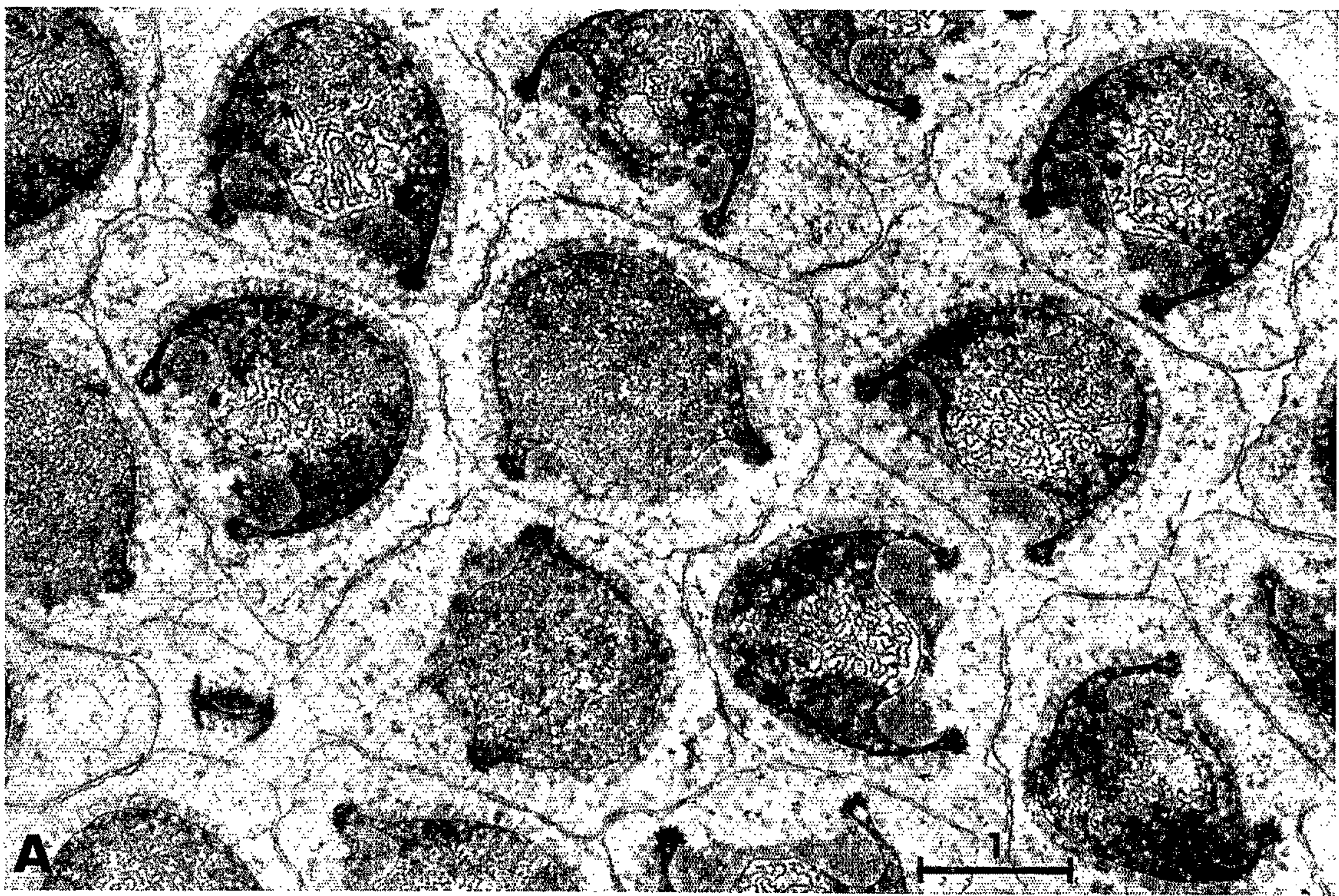
B. Coupe transversale d'un cyste de lobe testiculaire de cigale infectée. Les spermatides sont plus âgées qu'en A. A l'intérieur des noyaux on remarque des corpuscules rickettsiens; l'un d'eux (R) termine sa rentrée. On peut voir, repoussée vers l'intérieur du noyau la membrane nucléaire (MN) de la cellule pénétrée. (G × 54 000.)

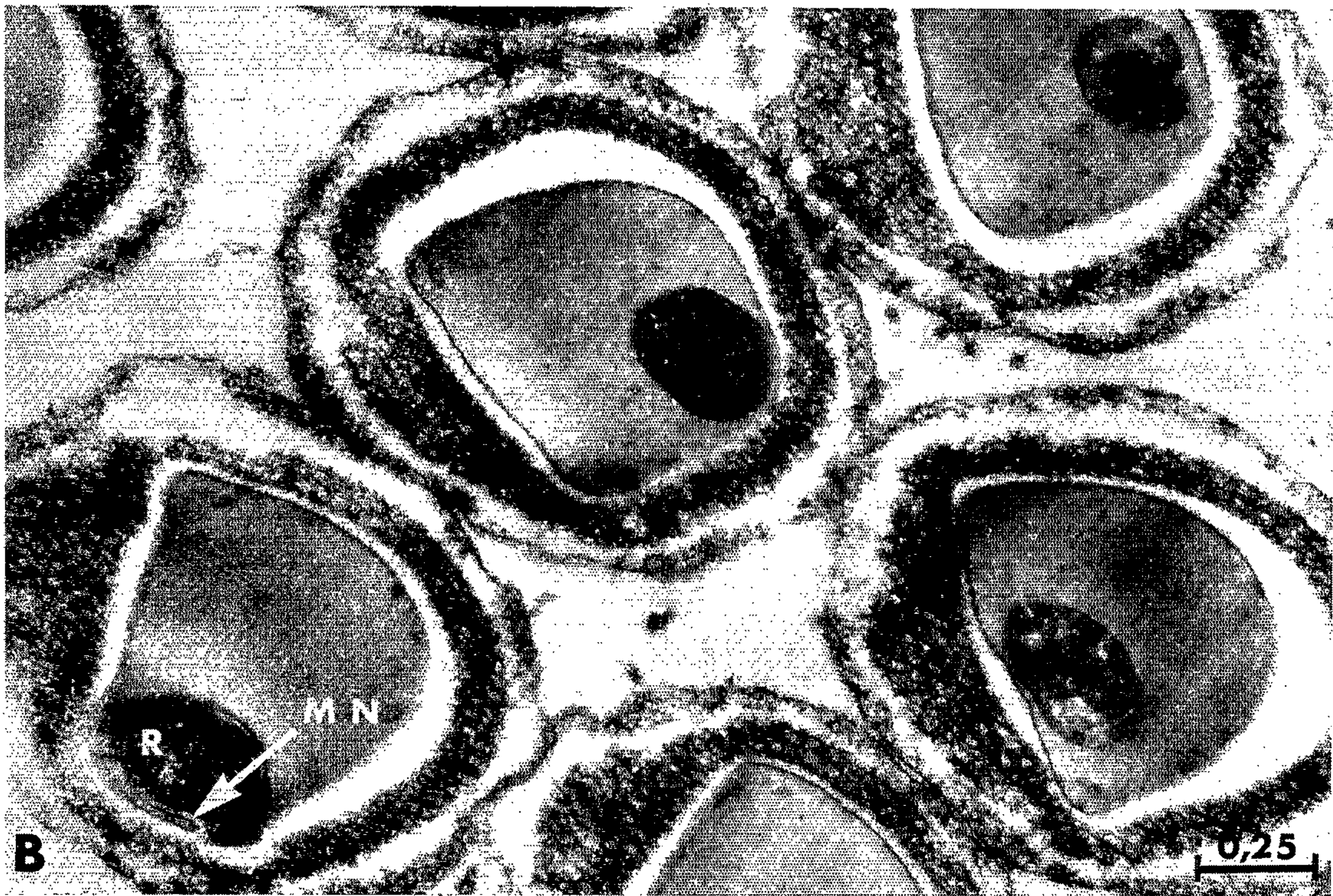
Planche II.

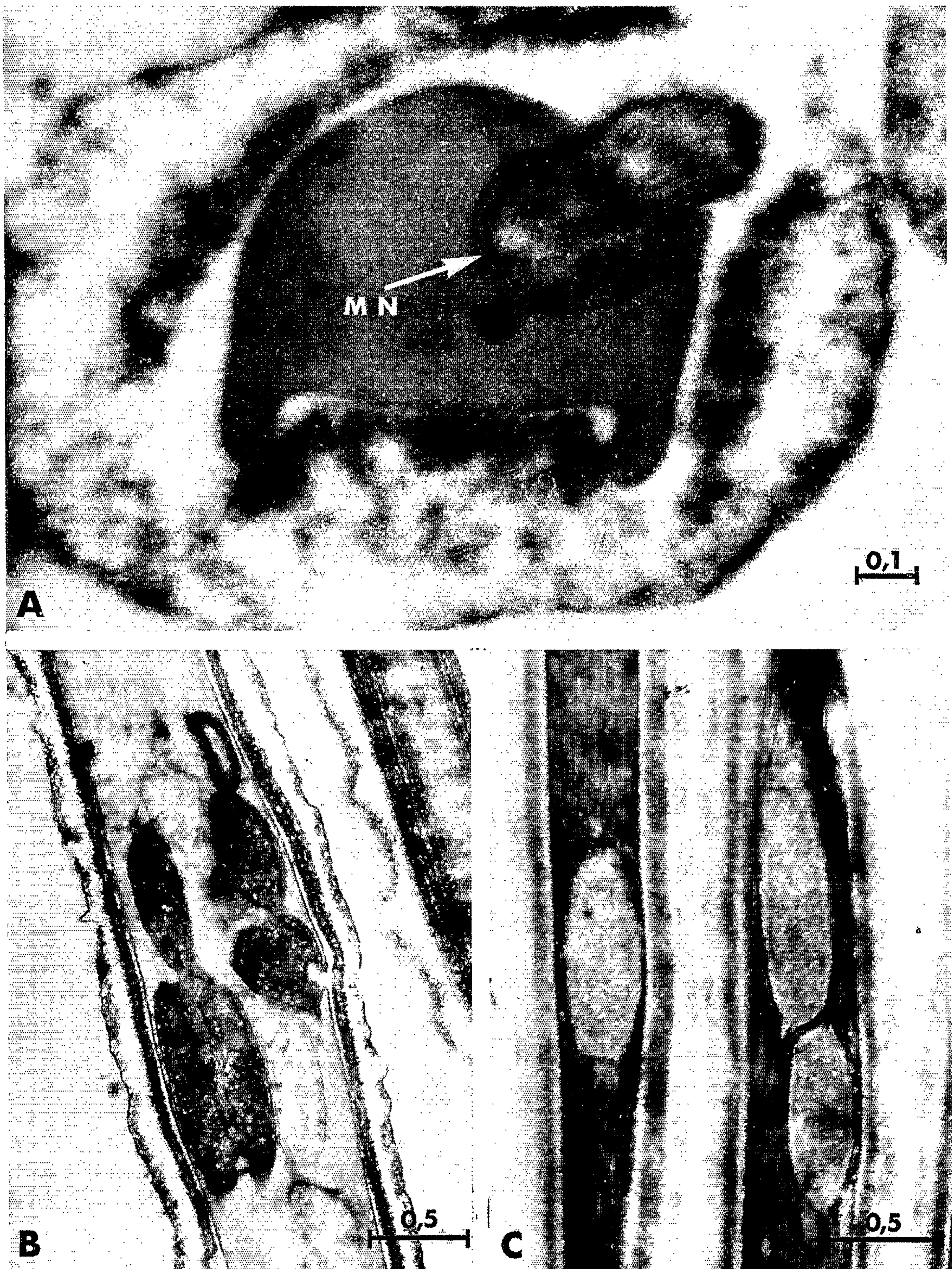
A. Coupe transversale d'une spermatide âgée. Corpuscule rickettsien rentrant dans un noyau. Ici encore la membrane nucléaire (MN) de la cellule envahie est refoulée vers l'intérieur du noyau. (G × 88 000.)

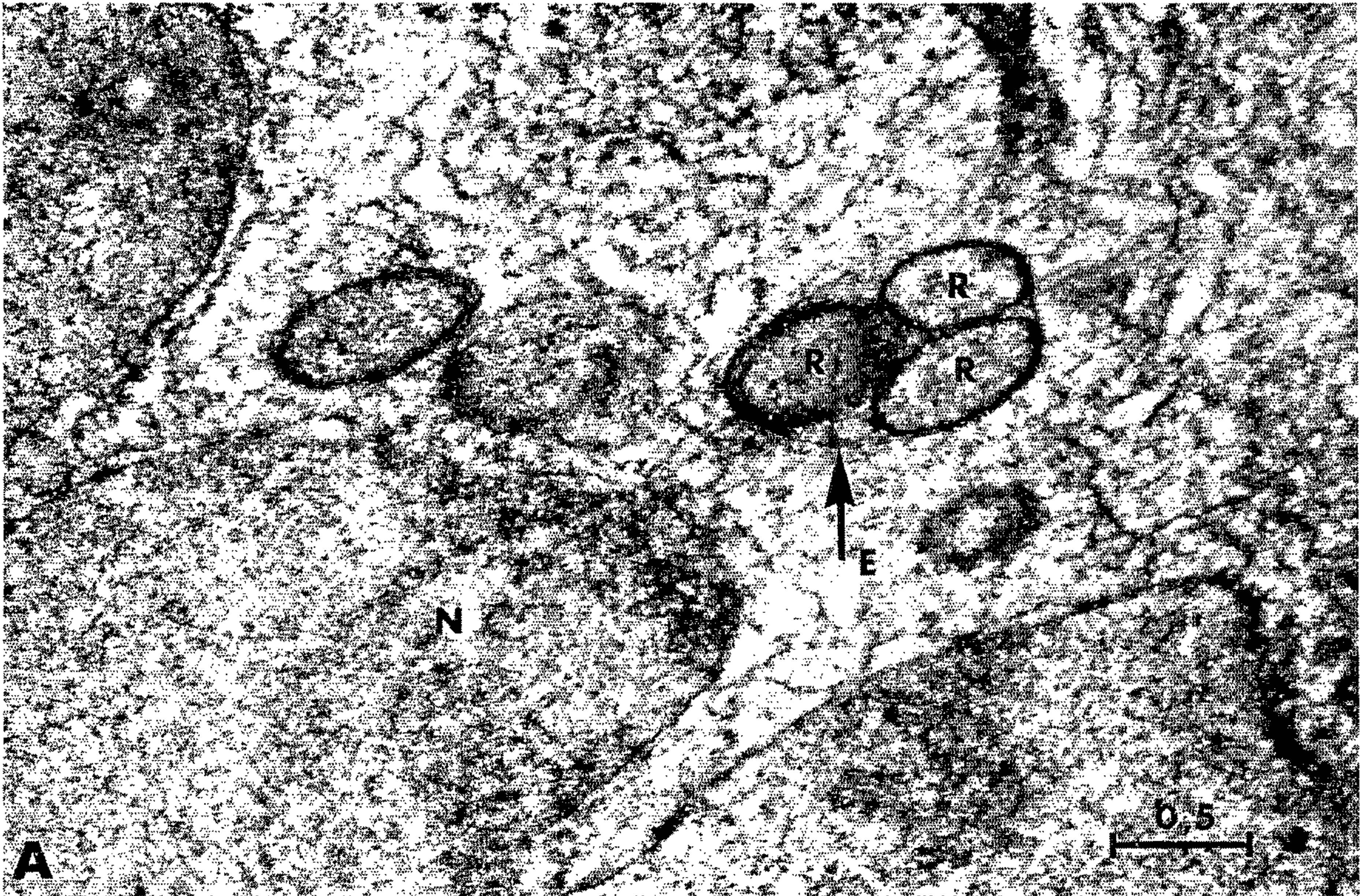
B. Portion de coupe longitudinale d'une spermatide âgée. On remarque dans le groupe de corpuscules rickettsiens intranucléaires, des divisions binaires, un accolement longitudinal (copulation ?) et des corpuscules à contenu plus clair. (G × 31 250.)

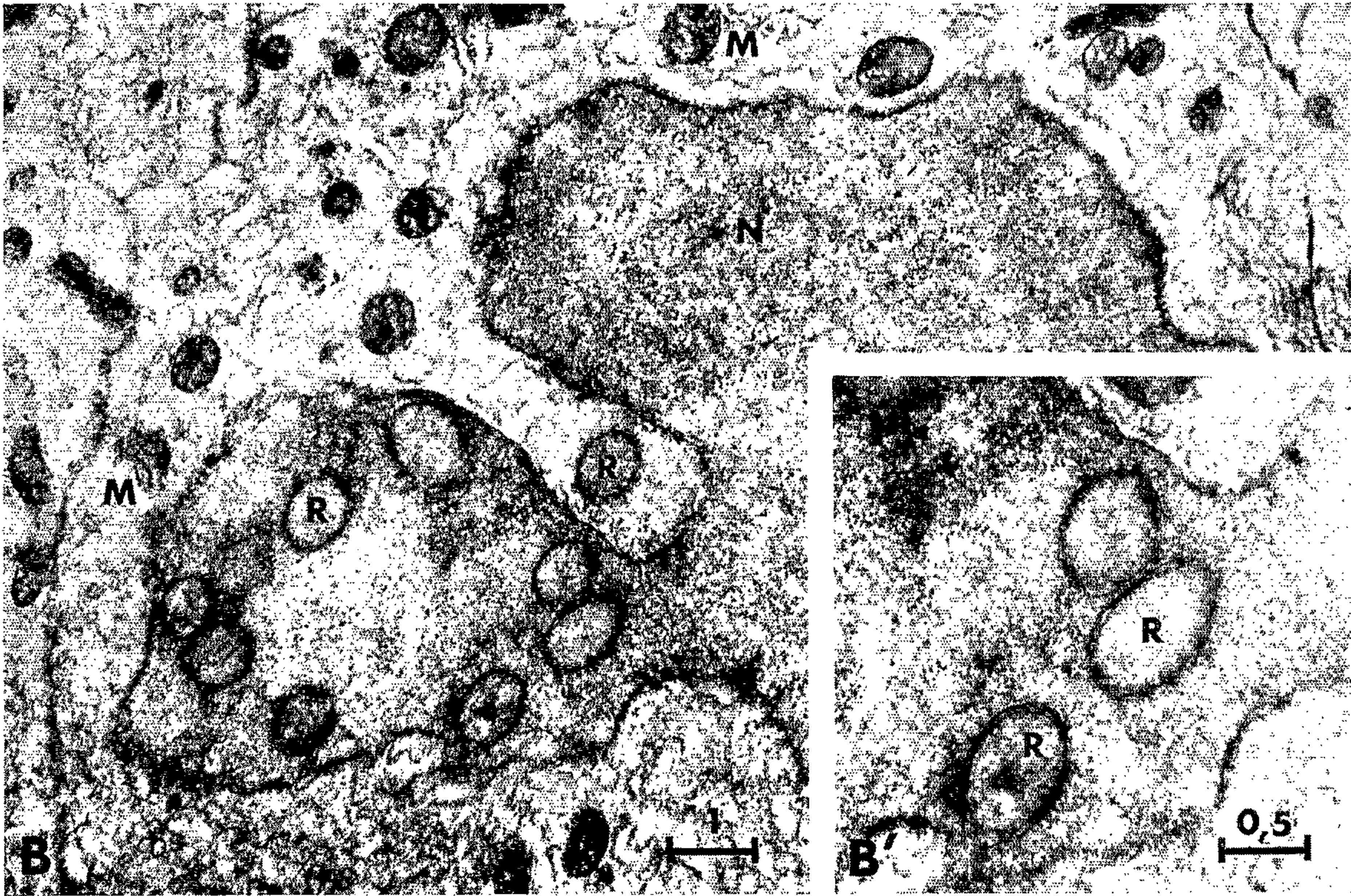
C. Coupe longitudinale d'une spermatide plus jeune. A gauche division binaire d'un corpuscule rickettsien suivant plan oblique : les lamelles nucléaires orientées de la spermatide contournent sans interruption les microorganismes. (G × 36 750.)

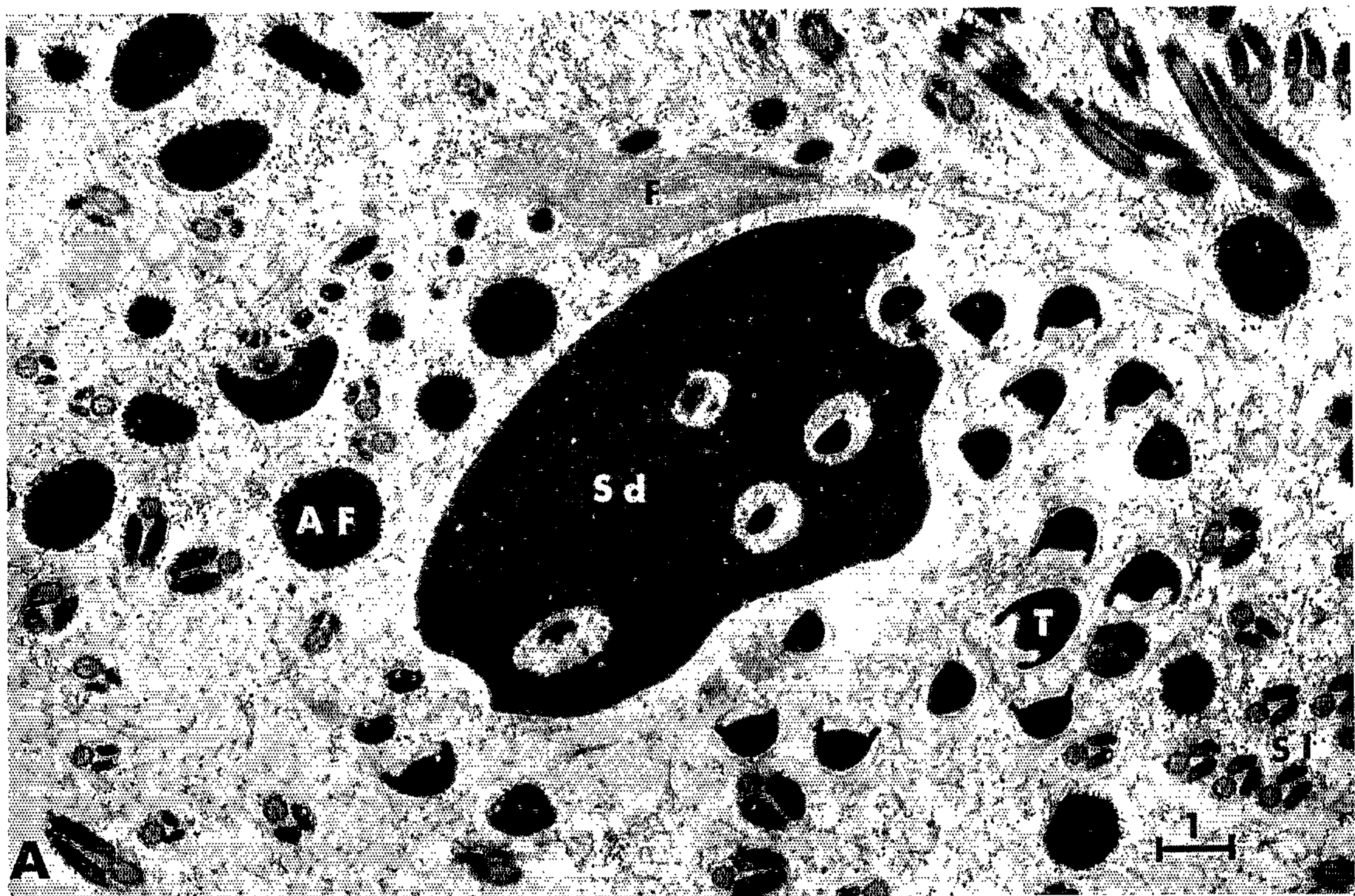

A
1


B
R
M N
0,25


M N
0,1
A
0,5
B
C
0,5


R
R
R
E
N
0,5
A


M
N
M
R
R
1
B
R
R
0,5
B'


F
Sd
AF
T
SI
1
A


SR
SR
1
B

Planche III.

A. Coupe au travers d'une cellule interne de la paroi du canal déférent. Près du noyau (N) de cette cellule, groupe de trois corpuscules rickettsiens (R) paraissant entouré d'une enveloppe commune (E). (G × 30 000.)

B. Détail du lobe du même noyau. Corpuscules rickettsiens (R) intranucléaires entourés de plusieurs membranes. (G × 23 000.)

Planche IV.

A. Coupe transversale d'un spermatodesme (Sd) de cigale saine, au sein du canal déférent. Au centre du spermatodesme les pointes de spermatozoïdes incluses; au voisinage, têtes (T) et segments intermédiaires (SI); plus loin dans la lumière du canal, d'abondantes sécrétions filamenteuses (F) parfois agglomérées (AF). (G × 8 740.)

B. Coupe transversale d'un spermatodesme de cigale infectée, montrant des spermatozoïdes (Sp) porteurs de corpuscules rickettsiens, dans la lumière du canal déférent. (G × 12 350.)

Wolbach ([8]) étudiant justement la « fièvre pourprée des Montagnes Rocheuses » signale que dans les Tiques, agents vecteurs de cette rickettsiose, tous les tissus sont envahis par les parasites, y compris les organes reproducteurs du mâle et de la femelle. Il signale (p. 82) avoir vu des rickettsies dans les spermatozoïdes et dans les œufs. En 1933, Philip et Parker ([9]) se penchant sur le problème de la transmission par voie sexuelle de la même rickettsiose réussissent à montrer, par une remarquable série de croisements réciproques entre tiques saines et rickettsiennes, un rôle certain et du mâle et de la femelle (« Rocky Mountain spotted fever virus may be transmitted from infected ticks of one sex to normal individuals of the opposite sex during copulation »). Cependant, ces auteurs reconnaissent que leur protocole expérimental n'a pas permis de savoir si, dans cette transmission, la responsabilité revient aux sécrétions mâles ou au sperme.

Conclusion. — Notre travail apporte donc un élément nouveau dans la discussion du problème du mécanisme de la transmission des agents infectieux. Pour la première fois nous montrons des images de l'infection d'un sperme et du transport par ce sperme apparemment sain, de microorganismes de type rickettsien. Certes, nous n'avons pas pu prouver que ce sperme reste fécondant. Toutefois relativement à ce dernier point, nous pouvons signaler qu'aucune des centaines d'images obtenues ne nous laisse voir une dégradation quelconque du sperme infecté.

De toute façon, la question du pouvoir fécondant du sperme infecté ne nous paraît pas capitale dans le problème de la transmission héréditaire d'agents infectieux par voie mâle. En effet, un sperme, même non fécondant, mais porteur de corpuscules rickettsiens peut être éjaculé dans les voies génitales femelles et y transmettre ses parasites qui peuvent alors envahir les œufs selon le processus connu de la voie transovarienne. La transmission héréditaire d'un microorganisme par la voie mâle pourrait donc théoriquement se faire par le moyen d'un sperme infecté, fécondant ou non.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) Avec la collaboration de Mlle Germaine Boguais, biologiste adjointe et du Centre Universitaire de Microscopie électronique.

(2) P. L. Maillet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1945.
(3) Ph. Chevaillier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1148.
(4) Ph. Chevaillier, *Bull. Biol. Fr. Bel.*, 97, 1963, p. 554-571.
(5) S. B. Wolbach, *J. Med. Res.*, 41, 1919, p. 1-197.
(6) H. Pinkerton et G. M. Hass, *J. Exp. Med.*, 56, 1932, p. 151.
(7) H. Pinkerton, *Bact. Rev.*, 6, 1942, p. 37-38.
(8) S. R. Dutky et E. L. Gooden, *J. Bact.*, 40, 1950, p. 413-442.
(9) G. B. Philip et R. R. Parker, *Publ. Hlth. Rep. Wash.*, 48, 1933, p. 266.

(Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Rennes.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Biosynthèse de l'haptoglobine par perfusion du foie isolé de Lapin.* Note (*) de MM. **Henri Mouray, Jean Moretti** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. René Fabre.

Après perfusion du foie isolé de Lapin par du sang contenant un acide aminé marqué, on constate l'élévation du taux de l'haptoglobine dans le liquide de perfusion et l'incorporation prédominante de la radioactivité dans cette protéine. Par contre, l'animal dont le sang ne traverse pas le foie (par dérivation artificielle) ne produit plus d'haptoglobine. Le foie est donc bien le lieu de la biosynthèse de cette protéine plasmatique.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que chez le Lapin dont le foie est altéré par une injection sous-cutanée de tétrachlorure de carbone, on constate une forte diminution de l'anabolisme des protéines plasmatiques et la disparition de l'haptoglobine (Hp) du sang de l'animal. Nous en avions déduit que le foie serait le lieu de la biosynthèse de Hp. Pour vérifier cette conclusion, nous avons cherché à mettre en évidence la formation de Hp par perfusion du foie isolé de Lapin.

Technique. — Du sang hépariné est prélevé par ponction dans l'artère carotide chez des lapins normaux ou chez des animaux dont le taux de Hp plasmatique est élevé par injection sous-cutanée d'essence de térébenthine 48 h avant la saignée.

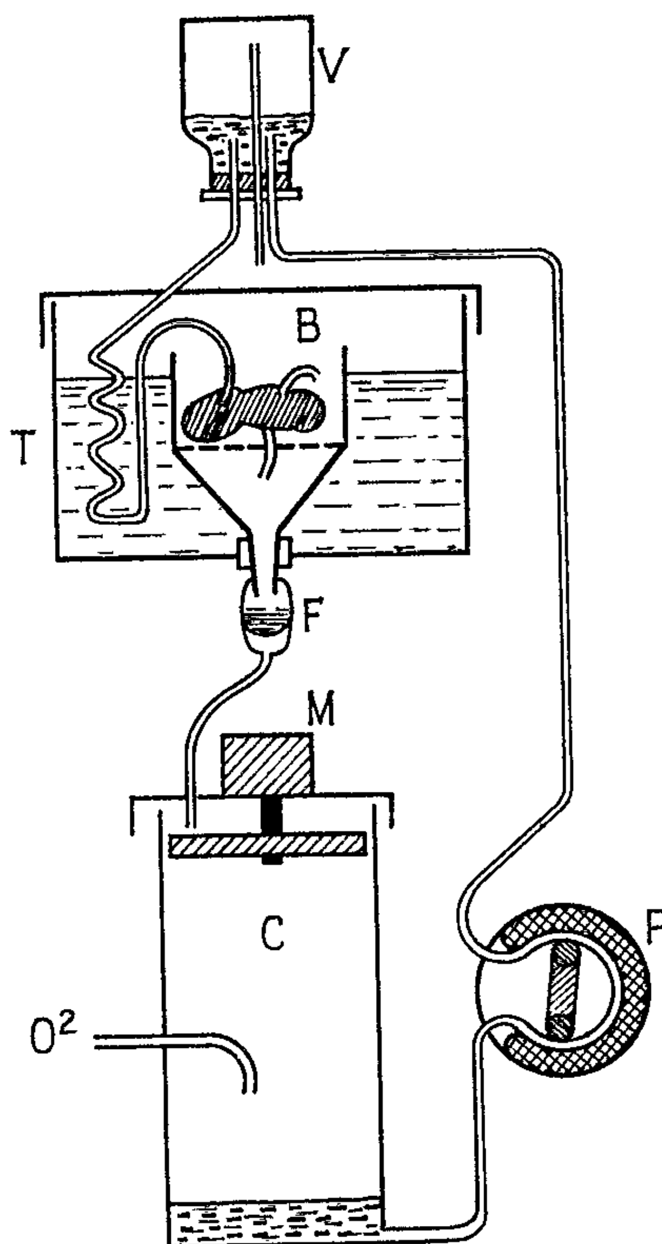
Un foie est prélevé sur un lapin vivant sous anesthésie à l'éther. Des canules en matière plastique sont introduites successivement dans le canal cholédoque, la veine porte, la veine cave supérieure; elles y sont fixées par des ligatures. Tous les autres vaisseaux, afférents ou efférents, sont ligaturés. Le foie est alors retiré, lavé par perfusion de 100 ml de sang hépariné, oxygéné et dilué de moitié par du sérum physiologique. Ce lavage, qui décolore partiellement le foie, permet de vérifier que la circulation est normale. On place alors cet organe dans l'appareil suivant.

Appareil. — Nous avons construit l'appareil représenté schématiquement par la figure 1. Il comprend un entonnoir de Büchner B immergé dans un bain-marie T maintenu à 40°C par un thermostat. Le foie repose dans le büchner. Le sang qui s'en écoule est filtré par un filtre F (type transfusion sanguine), puis tombe sur une plaque de plexiglass qui tourne sous l'action d'un moteur M à la vitesse de 300 t/mn. Ce dispositif centrifuge doucement le sang qui ruisselle le long des parois d'un cylindre de verre C dans lequel arrive un courant d'oxygène. Le sang oxygéné est repris à la base de C par une pompe P (pompe Wab de Prolabo) qui le refoule dans un vase V d'où il s'écoule à nouveau dans le foie après réchauffement dans le bain-marie. Le foie et le sang restent ainsi maintenus à une température de 37-38°C. La bile est recueillie à part dans un sachet.

Perfusion. — Au début de l'expérience, V contient 200 ml de sang total hépariné. On raccorde V à la veine porte. On laisse fonctionner la perfusion 15 mn, puis, si besoin est, on injecte un acide aminé marqué (1 mCi de DL-valine ^3H) dans le tube entre V et le foie. On laisse l'appareil fonctionner pendant 5 à 6 h.

Trois critères permettent de vérifier le bon fonctionnement du foie :

1. Les échanges CO_2-O_2 dont témoigne le changement de coloration du sang entre l'entrée et la sortie du foie.



Appareil pour perfusion de foie isolé.

2. La sécrétion biliaire (de l'ordre de 1 ml/h).

3. La décoloration de tous les lobes par perfusion avec du sérum physiologique une fois l'opération terminée.

A intervalles réguliers, au cours de l'expérience, on prélève un peu de sang pour effectuer les dosages nécessaires.

Résultats. — Dans une première série d'expériences, nous avons perfusé le foie avec des sangs de teneur initiale en Hp variables, et nous avons mesuré la variation du taux de Hp au cours du temps dans le liquide de perfusion. A titre d'exemple, voici les résultats de trois essais (tableau I).

Ces nombres démontrent qu'une biosynthèse de Hp est effectuée par le foie au cours de la perfusion.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons ajouté au sang un acide aminé marqué. Au bout de 5 h de passage, le sang est centrifugé. Les protéines sériques sont séparées par chromatographie selon le procédé décrit dans une Note précédente [2]. Étant donné l'hémolyse inévitable produite par la pompe, Hp se trouve dans le sérum sous forme de complexe hémoglobinique. On l'élue de la colonne de DEAE-cellulose avec l'α_1-macroglobuline lente, dont on la sépare par passage sur Séphadex G 200.

TABLEAU I.

Variation de la concentration en Hp en fonction du temps
(exprimée en milligrammes par millilitre de liquide perfusé).

	0.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
A............	0,18	0,19	0,23	0,25	0,27	0,28
B............	0,42	0,56	0,66	0,56	0,68	0,68
C............	1,20	1,30	1,35	1,40	1,50	1,55

Pour calculer l'activité spécifique des fractions protéiques ainsi séparées, on mesure avec un appareil Tri-Carb la radioactivité des fractions purifiées et l'on détermine leur teneur en protéines par la réaction du biuret.

Le tableau II donne les radioactivités spécifiques moyennes des diverses fractions séparées au terme de plusieurs perfusions.

De ces deux types d'essais, il résulte que le foie est un site de la biosynthèse de Hp. On constate également que les autres protéines, à l'exception des γ-globulines, sont également synthétisées par le foie. L'-$\alpha_1$macroglobuline lente l'y serait partiellement.

Pour savoir si cet organe est l'unique lieu de la synthèse de Hp, nous avons pratiqué sur deux animaux une dérivation qui s'inspire de la fistule d'Eck. Le sang passe de la veine porte à la veine rénale gauche, le pédicule hépatique est ligaturé. Par cet artifice, le sang ne traverse plus le foie; le lapin survit 5 à 6 h à cette opération, ce qui suffit pour nos expériences comparatives. Or, après injection d'acide aminé tritié à l'animal ainsi opéré, on ne constate aucune incorporation de la radioactivité dans Hp (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Activité spécifique des fractions protéiques au bout de 5 h *d'expérience*
(en coups par minute par milligramme).

	Perfusion de foie.	Dérivation par fistule.	Animal normal.
Protides totaux..............	120-150	35	150
Albumine....................	110-120	30	150
Haptoglobine................	520-1000	Nulle	240-300
α_1-macroglobulines...........	30-100	50	110-130
Fibrogène....................	260-300	16	100
γ-globulines.................	15-40	350	110

Conclusion. — Depuis longtemps, on avait constaté que les affections du parenchyme hépatique entraînaient une diminution importante du taux de Hp sérique (3). Ce travail établit que Hp est synthétisée par le foie et uniquement par lui. Il confirme également un travail très récent de Sarcione (4) qui, par perfusion de foie isolé de Rat, a, comme nous, constaté l'incorporation des acides aminés et des glucides marqués dans l'haptoglobine et d'autres glycoprotéines.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) H. Mouray, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5095.
(2) H. Mouray, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4871.
(3) M. F. Jayle et E. Dormann, *Nouv. Rev. franç. Hémat.*, 2, 1962, p. 490.
(4) S. Krauss et E. J. Sarcione, *Biochem. Biophys. Acta*, 90, 1964, p. 301.

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine,*
45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

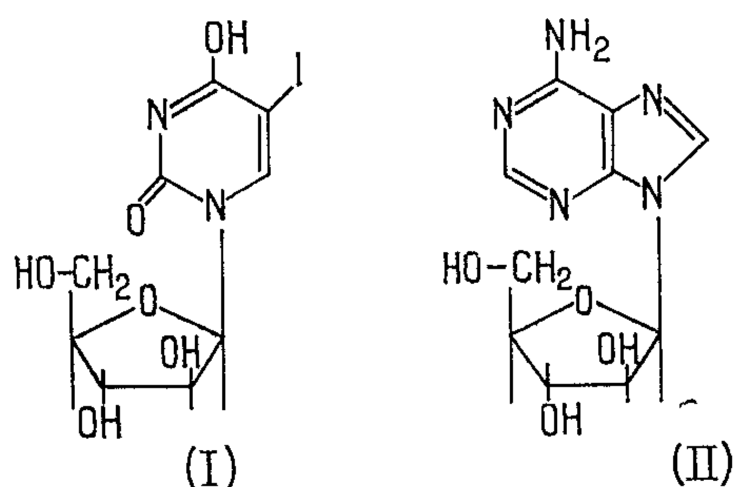
VIROLOGIE. — *Effet de deux nucléosides de l'arabinose sur la multiplication des virus de l'herpès et de la vaccine en culture cellulaire.* Note (*) de MM. **Michel Privat de Garilhe** et **Jean de Rudder**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le 5-iodo-uracile-arabinoside (IUA) et l'adénine-arabinoside (AA) ont montré une action inhibitrice de la multiplication des virus de l'herpès et de la vaccine en culture cellulaire.

Bergmann et Feeney ([1]) ont, en 1950, extrait de certaines éponges deux nucléosides nouveaux, la *spongo-uridine* et la *spongothymidine*, qui se sont révélées être les 3-β-D-arabinofuranosyl-uracile et 3-β-D-arabinofuranosyl-thymine. La synthèse de ces deux corps a été réalisée par Brown et coll. ([2]) et par Fox et coll. ([3]). On s'est rapidement rendu compte que ces substances naturelles, de même que le dérivé correspondant de la cytosine, présentent des propriétés biologiques intéressantes. Evans et coll. ([4]) ont montré en 1961 que le 3-β-D-arabinosylcytosine ou cytosine arabinoside (désigné dans ce qui suit par CA) est un puissant inhibiteur de la croissance des cellules cancéreuses en culture cellulaire et qu'elle cause une régression nette de certaines tumeurs de la Souris. Chu et Fisher ([5]) ont proposé un mécanisme d'action pour ce composé : il inhiberait la conversion de l'acide cytidylique en acide désoxycytidylique. Son action sur les virus de la vaccine et de l'herpès en culture cellulaire aussi bien que sur l'animal et en clinique humaine, a été étudiée par Renis et Johnson ([6]) et par Underwood [([7]), ([8])]. Plus récemment Lee et coll. ([9]) et Reist et coll. ([10]) ont réalisé la synthèse de la 9-β-D-arabinofuranosyl-adénine ou adénine-arabinoside (désignée dans ce qui suit par AA). Hubert-Habert et Cohen ([12]) ont montré que ce corps inhibe la synthèse du DNA par une souche d'*E. coli* purine-exigeante. En outre, la synthèse des protéines paraît avoir été également affectée ainsi qu'en témoigne l'arrêt de la croissance bactérienne. Les mêmes auteurs suggèrent que AA se localise au niveau du nucléotide terminal du s-RNA, position qui doit avoir une grande influence sur la synthèse protéique. Brink et Lepage ([13]) ont récemment publié des données selon lesquelles AA inhibe la croissance d'un certain nombre de tumeurs chez les animaux de laboratoire et diminue considérablement l'incorporation de l'adénine, de la guanine, de l'acide orotique et de la glycine marqués par ^{14}C dans les acides nucléiques, plus particulièrement dans DNA.

Le présent travail a pour objet l'étude de l'action de deux nucléosides dérivés de l'arabinose sur la multiplication de certains virus en culture cellulaire en comparaison avec l'action inhibitrice bien connue de la 5-iodo-2'-désoxy-uridine (IUDR).

Les substances étudiées sont le 5-iodo-uracile-arabinoside (désigné par IUA) et l'adénine-arabinoside (AA) répondant respectivement aux formules développées (I) et (II).



Matériel et méthodes. — 1. Nucléosides. — La synthèse des arabinosides utilisée a été réalisée dans notre laboratoire.

a. Adénine-arabinoside (AA). — Obtenue par condensation de l'adénine et de l'arabinose en présence de polyphosphate d'éthyle selon la méthode de Schramm [14]. Le produit est purifié par chromatographie sur Dowex I-X 8 avec comme éluant du formiate d'ammonium 0,01 M, pH 10,2 [Cohn [15]].

b. 5-iodo-uracile-arabinoside (IUA). — Obtenu par une modification de la méthode décrite par Brown et coll. [[15], [16]]. Les détails feront l'objet d'une publication ultérieure.

2. Cultures cellulaires. — Les virus étudiés ont été obtenus sur cellules He-La. Le milieu utilisé était constitué par du liquide de Earle additionné de 0,5 % de TC-lactalbumine-hydrolysate Difco et 0,1 % de TC-yeastolate Difco, plus 100 U. O. de pénicilline et 100 μg de streptomycine par millilitre. En outre, ce milieu comportait 10 % de sérum bovin. Toutes ces cultures ont été réalisées en tubes de verre neutre de 12 × 120 mm; stationnaires.

3. Virus. — *a. Herpès.* — Souche A 44 isolée par le Docteur Atanasiu d'une kératite humaine.

b. Vaccine. — Souche IP 517 fournie par le Docteur Pournaki de Téhéran.

4. Titrage des suspensions virales. — Les suspensions virales sont titrées sur cellules He-La par la méthode des dilutions successives et de l'établissement de la dilution limite 50 %. Les dilutions sont réalisées suivant les puissances de 10. On fait cinq tubes par dilution. Les titres sont exprimés par le nombre de $DICT_{50}$ par millilitre de suspension virale.

5. Étude de la multiplication virale. — La couche cellulaire étant bien développée, le milieu de culture est éliminé et le virus est inoculé en suspension dans du liquide de Hanks sous le volume de 1 ml à raison de 20 $DICT_{50}$ par cellule pour l'herpès et de 2 $DICT_{50}$ par cellule pour la vaccine. Après adsorption pendant 2 h à 37°C le surnageant est éliminé,

la couche cellulaire lavée trois fois au liquide de Hanks et le milieu de culture est remplacé par un milieu de maintien de même composition, contenant seulement 5 % de sérum bovin plus les concentrations appropriées des substances à étudier. Incubation à 35°C. Des témoins sont préparés dans les mêmes conditions mais avec un milieu ne contenant pas d'antimétabolites. On fait cinq tubes par essai. Lorsque les témoins montrent une destruction cellulaire complète, c'est-à-dire au bout de 48 h pour l'herpès et 72 h pour la vaccine, tous les tubes sont congelés à — 40°C et réchauffés rapidement à 37°C. On mélange le contenu des cinq tubes correspondant à un même essai et le virus est titré dans tous les mélanges.

Résultats. — Les tableaux I et II montrent l'action de différentes concentrations d'AA et d'IUA respectivement sur les virus de l'herpès et de la vaccine en comparaison avec celle bien connue de la 5-iodo-2'-désoxyuridine ou IUDR. On voit que l'action des deux antimétabolites sur ces virus à DNA est du même ordre que celle d'IUDR, mais demande des concentrations plus élevées (environ 5 à 10 fois).

Tableau I.

Action comparée de trois antimétabolites sur le virus herpétique cultivé sur cellules He-La.

Le titre du témoin-virus était $10^{5,5}$ $DICT_{50}$ par millilitre : *a*, logarithme décimal du titre; *b*, pourcentage de virus récolté par rapport au témoin.

Substances étudiées.	Concentration (µg/ml). 1.		5.		50.	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
IUDR	4,75	18	3,1	0,4	< 1,5	< 0,01
AA	5,75	100	5,25	55	1,9	0,025
IUA	5,2	33	4,75	18	2,0	0,033

Tableau II.

Action comparée de trois antimétabolites sur le virus vaccinal cultivé sur cellules He-La.

Le titre du témoin-virus était $10^{4,5}$ $DICT_{50}$ par millilitre : *a*, logarithme du titre; *b*, pourcentage du virus récolté par rapport au témoin.

Substances étudiées.	Concentration (µg/ml). 1.		5.		50.	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
IUDR	3,5	10	< 1,5	< 0,1	< 1,5	< 0,1
AA	3,9	25	3,5	10	< 1,5	< 0,1
IUA	4,1	40	3,9	25	2,5	1

Conformément à notre attente IUA et AA se sont montrés doués d'une importante activité antivirale à l'égard des virus de l'herpès et de la

vaccine, activité du même ordre que celle d'IUDR ou de CA. Les deux virus étudiés sont des virus à DNA et l'on sait qu'IUDR et CA sont eux aussi inhibiteurs uniquement pour ce groupe.

Le mécanisme d'action d'IUDR est actuellement bien connu et tient à son analogie structurale avec la thymidine. C'est un inhibiteur compétitif de la thymidine-kinase. La structure chimique d'IUA laisse penser qu'il s'agit d'un effet du même ordre, mais ici l'analogie est double, portant à la fois sur la base pyrimidique (iodo-uracile pour thymine) et sur le pentose (arabinose pour désoxyribose). L'intérêt de l'AA tient à ce que ce composé possède une base purique et non pyrimidique. Il faut observer que l'arabinose se comporte, semble-t-il, comme un analogue structural du désoxyribose et non du ribose. Ceci tient peut-être à l'arrangement des H et OH autour des atomes de carbone 2′ et 3′. Nous poursuivons actuellement les recherches tendant à élucider le mécanisme d'action de ces composés.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) W. Bergmann et R. J. Feeney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2809.
(2) D. M. Brown, A. R. Todd et S. Varadarajan, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2388.
(3) J. J. Fox, N. C. Yang et A. Bendich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2775.
(4) J. S. Evans, E. A. Musser, G. D. Mengel, K. R. Forsblad et J. Hunter, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 106, 1961, p. 350.
(5) M. Y. Chu et G. A. Fisher, *Biochim. Pharm.*, 11, 1962, p. 423.
(6) H. E. Renis et A. G. Johnson, *Bact. Proc.*, 1962, p. 140.
(7) G. E. Underwood, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 111, 1962, p. 93.
(8) G. E. Underwood, *IIIe Congrès international de Chimiothérapie*, Stuttgart, 1963 (sous presse).
(9) W. W. Lee, A. Benitez, L. Goodman et B. R. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2648.
(10) E. J. Reist, A. Benitez, W. W. Lee, B. R. Baker et L. Goodmann, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3274.
(11) E. J. Reist et L. Goodmann, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 15.
(12) M. Hubert-Habert et S. S. Cohen, *Biochim. Biophys. Acta*, 59, 1962, p. 468.
(13) J. J. Brink et G. A. Le Page, *Fed. Proc.*, 22, 1963, p. 184.
(14) G. Schramm, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 53.
(15) W. E. Cohn, in *the Nucleic Acids*, 1, p. 220, éd. par E. Chargaff et J. N. Davidson, New York Acad. Press, 1955.
(16) D. M. Brown, A. R. Todd et S. Varadarajan, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2388.
(17) A. M. Michelson et A. R. Tood, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2476.

(*Centre de Recherches des Laboratoires Diamant, La Plaine-Saint-Denis.*)

CANCÉROLOGIE. — *Réduction de la synthèse des acides nucléiques et des protéines dans les tumeurs malignes par inhibition de la voie métabolique des pentoses phosphates.* Note (*) de M. **Peter Beaconsfield** et Mme **Rebecca Rainsbury**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La diminution de l'activité de la voie métabolique des pentoses phosphates, au moyen d'un système générateur de TPNH, produit une réduction du taux de la synthèse des acides nucléiques avec pour conséquence une réduction de la multiplication cellulaire.

Cette Note présente les résultats d'une étude établissant :

a. l'utilisation de la voie métabolique des pentoses phosphates et le taux de synthèse du RNA et du DNA et de la production de protéines dans des tissus de tumeurs malignes;

b. le fait que les variations du métabolisme du glucose par l'intermédiaire du cycle des pentoses influencent le taux de formation d'un pentose (D-ribose) et la synthèse correspondante des acides nucléiques.

Ce plan d'étude est la suite logique d'une série d'expériences rapportées par nous qui montre qu'après une atteinte des tissus, qu'elle soit physique, chimique ou bactériologique, il y a accroissement du métabolisme du glucose par l'intermédiaire du cycle des pentoses durant la période de réparation ou de régénération [(1), (2)]. Bien plus, nous avons démontré un parallélisme entre les taux d'activité du cycle des pentoses et les taux de production des acides nucléiques et des protéines, aussi bien dans les cellules matures que dans les indifférenciées [(3), (4)]. La biosynthèse des nouvelles protéines cellulaires ne commence qu'après qu'un code DNA ait déterminé un code-messager RNA, lequel, à son tour, détermine la séquence amino-acide de la protéine spécifique nécessaire (5).

Dans cet esprit, il est raisonnable de postuler que la réduction thérapeutique du métabolisme du glucose par la voie des pentoses diminuera la formation du ribose, écourtera la synthèse des acides nucléiques et ralentira la mitose.

Étude expérimentale. — Cinq types différents de tissus de tumeurs malignes ont été étudiés, deux d'origine humaine et trois d'origine animale. Les premiers ont été recueillis au cours d'une intervention chirurgicale et mis en incubation pendant 30 mn, les derniers pris sur l'animal sacrifié et incubés pendant 20 mn. Tous ces tissus ont été coupés en tranches minces, celles pesant environ 100 mg étant immédiatement transférées dans des fioles de Warburg contenant du milieu au tampon bicarbonaté de Krebs-Ringer refroidi à 0°C. Ce milieu possède un pH de 7,4 et une concentration de glucose de 0,1 %. Le temps d'incubation était de 150 mn à 37°C, dans une atmosphère de 95 % de O_2 et 5 % de CO_2. A quelques fioles ont été ajoutés 3 ml d'un système générateur de TPNH. Ce système

Activité de la voie des pentoses et la synthèse des acides nucléiques et des protéines.
(Chaque valeur représente la moyenne de deux mesures séparées.)

Tissu.	Addition au milieu.	Production de $^{14}CO_2$. Débit par minute « less background » par 100 mg de tissu (poids humide). G-1-^{14}C.	G-6-^{14}C.	Activité spécifique. Débit par minute. RNA-P (U-gluc. ^{14}C).	DNA-P (U-gluc. ^{14}C).	Débit par minute. Protéine sèche (U-glycocolle ^{14}C).
Cancer de la mamelle allaitante............	Rien	8 349	2 710	2 004	8 940	–
	Éthanol-ADH	5 210	2 421	868	2 762	–
Adéno-carcinome secondaire du foie........	Rien	2 737	612	3 276	8 692	4 386
	Éthanol-ADH	2 148	690	2 404	3 848	877
	Bleu de méthylène	4 117	710	3 964	9 011	4 612
Tumeur solide de la Souris (Sarcome 180)...	Rien	–	–	1 204	20 850	5 034
	Éthanol-ADH	–	–	547	8 310	2 112
	Rien	–	–	106 (*)	190 (*)	450 (*)
	»	–	–	490 (**)	1 600 (**)	1 620 (**)
Tumeur ascitique de la Souris (B. P. 8/P 1)...	Rien	9 241	2 518	1 478	9 630	–
	Éthanol-ADH	5 217	2 570	721	5 280	–
	Bleu de méthylène	12 932	2 400	1 631	9 508	–
Tumeur de Walker du Rat................	Rien	2 836	1 072	2 134	12 351	5 414
	Éthanol-ADH	1 576	912	911	7 706	944
Glande mammaire allaitante (rate)..........	Rien	–	–	732 (*)	326 (*)	527 (*)
	»	–	–	3 510 (**)	1 276 (**)	1 961 (**)

(*) Glucose-1-^{14}C précurseur.
(**) Glucose-6-^{14}C précurseur.

est constitué par 0,1 ml d'éthanol à 10 % et 150 μg d'alcool déshydrogénase cristallisé (ADH) dans 3 ml de milieu. Aux autres fioles on a ajouté 0,2 ml de bleu de méthylène à 0,05 % par 3 ml de milieu. Les effets de l'alcool seul à la concentration indiquée, tout en produisant une certaine diminution du cycle des pentoses et du taux de synthèse des acides nucléiques dans la plupart des expériences, n'étaient pas aussi marqués, aussi stables, ni aussi régulièrement reproductibles que lorsque cet alcool était combiné avec de l'ADH.

Le degré d'utilisation du cycle des pentoses a été déterminé essentiellement d'après la méthode de Bloom et Stetten ([6]). Les dosages d'activité spécifique des acides nucléiques sont mesurés par l'incorporation de U-^{14}C glucose, de glucose-1-^{14}C et de glucose-6-^{14}C et ceux de la production de protéine (incorporation de U-^{14}C glycocolle dans la protéine totale) ont été faits conformément aux procédés éprouvés déjà décrits dans un précédent travail ([3]).

Résultats et discussion. — Le tableau montre les taux de métabolisme du glucose par la voie des pentoses phosphates en même temps que les

évaluations simultanées d'activité spécifique de l'acide nucléique et de la production des protéines. Tous les tissus incubés avec l'éthanol-ADH montrent une réduction marquée du cycle des pentoses et une incorporation réduite de ^{14}C à la fois dans le RNA et le DNA. L'effet opposé reste vrai en présence de bleu de méthylène, bien que dans chaque cas, les évaluations quantitatives des acides nucléiques montrent peu de changement. Dans le tissu normal non proliférant ([3]) seul le RNA est affecté, les variations de DNA étant trop basses pour permettre un titrage précis.

Les taux d'incorporation de U-^{14}C glycocolle dans la protéine cellulaire, dans les divers tissus de tumeurs malignes incubés *in vitro* en présence ou non d'éthanol-ADH, indique que ce n'est que dans le premier cas (présence d'éthanol-ADH) qu'il existe une diminution marquée dans la synthèse des protéines. Ces résultats reflètent ceux obtenus quant à l'activité du cycle des pentoses et à la synthèse des acides nucléiques ainsi que les montre le tableau.

On sait que le processus de la mitose s'accompagne d'un taux généralement accru du métabolisme du glucose. Nos résultats montrent que, en présence d'éthanol-ADH, la quantité de $^{14}CO_2$ libérée du glucose-1-C^{14} était considérablement réduite, tandis que celle libérée de glucose-6-C^{14} variait peu. Dans plusieurs expériences la quantité de glucose radioactif dans le milieu a été estimée avant et après l'incubation du tissu. Elle a été trouvée comparable aux rendements de CO_2 libérés par les substances radioactives utilisées. Ces résultats montrent que c'est la voie des pentoses qui est principalement affectée. Même si les effets inhibiteurs du système devaient causer une réduction similaire à la fois dans les processus glycolytique et pentosique, alors, le premier étant largement prépondérant dans le métabolisme du glucose, toute diminution dans la formation des intermédiaires serait relativement beaucoup plus marquée dans la série pentosique.

L'incorporation dans les acides nucléiques de ^{14}C dérivé de glucose-6-^{14}C est quatre fois ou plus celle de glucose-1-^{14}C. La formation de ribose a été évaluée après hydrolyse du RNA et l'hydrolysat a été chromophotographié. Environ un tiers du RNA total a été identifié comme pentose et correspondait exactement dans toutes les expériences aux variations du RNA et à l'activité du cycle des pentoses. Cela suggère impérieusement que les altérations de l'activité du cycle des pentoses devaient de même régler, dans une mesure considérable, le taux de la synthèse des acides nucléiques, et par suite celui de la mitose. Une étroite corrélation était trouvée ([7]) entre le contenu en DNA et le nombre des cellules. En conséquence, sur cette base et avec nos données expérimentales, une réduction prolongée de la synthèse du DNA doit avoir pour effet une décélération de la mitose.

Les implications thérapeutiques de l'inhibition de la réaction initiale du cycle des pentoses restent à étudier. Dans les expériences *in vivo* présentement en cours, une difficulté prévue a surgi : la diminution dans la formation des protéines causant la diminution des γ-globulines et, par suite, la diminution de la réaction immunologique avec pour conséquence des perturbations dans le mécanisme de défense de l'organisme. La mitose et les réactions immunologiques sont, de ce fait, affectées simultanément.

Ce double phénomène explique certains des effets indésirables des thérapeutiques par radiation et par médications cytotoxiques qui rendent l'organisme incapable de se défendre contre les cellules malignes résiduelles.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) P. BEACONSFIELD, *Experientia*, 19, 1963, p. 437.
(2) P. BEACONSFIELD et A. CARPI, *Nature*, 201, 1964, p. 825.
(3) P. BEACONSFIELD et H. W. READING, *Nature*, 202, 1964, p. 464.
(4) P. BEACONSFIELD, J. GINSBURG et M. K. JEACOCK, *Develop. Med. Child Neurol.*, 6, 1964, p. 469.
(5) P. JACOB et J.-P. MONOD, *J. Molec. Biol.*, 3, 1961, p. 318.
(6) B. BLOOM et D. STETTEN Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5446.
(7) R. DAOUST, F. D. BERTALAUFFU et C. P. LEBLOND, *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 405.

(*Wellcome Laboratories of Developmental Metabolism,*
Department of Obstetrics and Gynaecology,
Charing Cross Hospital Medical School,
University of London,
London W. C. 2.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 28 OCTOBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

La séance est ouverte exceptionnellement à 14 h 30 m.

CORRESPONDANCE.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté déposé en la séance du 27 janvier 1964 et enregistré sous le n° 14.650, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Arnaud Denjoy** (*) s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie un exemplaire du volume où, sous le titre *Hommes, formes et le nombre* j'ai groupé, à côté de quelques articles ou rapports, des discours dont plusieurs ont été prononcés devant l'Académie ou en son nom.

Les hommes, ce sont des mathématiciens illustres dont je décris l'aventure spirituelle plus que le cours de leur existence. Il s'agit de Poincaré, Painlevé, Lebesgue, Borel, Fourier, Pascal. Les cinq premiers furent de cette Académie, Fourier en exerça les fonctions de Secrétaire perpétuel. Pascal fut l'un des fondateurs du groupe de savants qui, peu après sa mort, constituèrent l'Académie royale des sciences, devenue la nôtre par filiation.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

Les formes, ce sont les modes par lesquels la pensée se fait jour et s'exprime.

L'Ouvrage commence et se termine par les deux discours de 1962 par où, ayant l'honneur de vous présider, je marquai mon installation et le terme tout proche de ma mission.

Dans l'un j'oppose deux conceptions du savant : L'une, la plus commune, adoptée par la foule, est celle de l'homme réceptacle d'une immense érudition; l'autre, généralement insoupçonnée et néanmoins incomparablement plus intéressante, celle du penseur, parfois médiocrement informé dans sa propre spécialité, mais ouvrant, par sa pure réflexion personnelle, de larges voies nouvelles conduisant aux grandes découvertes.

Le dernier discours est celui où je vous soumis un plan de réforme de l'Académie, afin d'harmoniser son statut avec les transformations présentées par la science française depuis 150 ans. Cet appel fut écouté avec sympathie par le monde savant et même par le public simplement instruit. J'avais déploré que les pouvoirs publics parussent nous ignorer. Je ne sais si mon initiative eut un effet. Mais en 1963, M. André Maréchal, délégué général à la Recherche scientifique, vint nous exposer les tâches remplies par son service. Puis un membre du Gouvernement, M. Palewski, ministre chargé de la Recherche scientifique, des études atomiques et spatiales, nous fit l'honneur sans précédent, d'assister à l'une de nos séances et il nous exprima son vœu de contacts réguliers entre notre secrétariat perpétuel et lui-même.

Bien que mon livre soit écrit par un mathématicien et qu'il en prenne d'autres pour sujets, pour être compris il ne requiert du lecteur aucune connaissance des mathématiques. Sans apparaître, celles-ci fournissent le départ à de continuelles digressions, toujours tournées vers le même problème, d'analyser les mécanismes de la pensée.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Nouvelle interprétation du sac embryonnaire des angiospermes*, par Michel Favre-Duchartre. [Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus* [1]].

2° Academia Nacional de Agronomia y Veterinaria : *Homenaje al ilustre veterinario frances Gaston Ramon Academico Honorario.*

3° *Les Prix Nobel en* 1963.

(1) T. 258, 1964, p. 661-664, séance du 13 janvier 1964.

DÉSIGNATIONS.

Sur la demande du **Comité National Français de Géologie** sont désignés pour faire partie de la Délégation française à l'Assemblée de l'**Union Internationale des Sciences Géologiques** qui se tiendra à New Delhi, du 14 au 22 décembre 1964 : MM. **Robert Hoffstetter**, **Pierre Bordet** et **Pierre Legoux** en remplacement de MM. **Jean Cuvillier**, **Albert F. de Lapparent** et **Maurice Roques** précédemment choisis.

M. **Jacques Trefouël** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès mondial pour la Production de la Soie** qui se tiendra à Beyrouth (Liban) du 3 au 9 avril 1965.

La séance est levée à 14 h 55 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Variétés analytiques complexes et tenseur de Bergmann.* Note de M. André Lichnerowicz, Membre de l'Académie.

Étude des variétés analytiques complexes admettant un noyau de Bergmann partout différent de zéro. Généralisations de certains théorèmes de Kobayashi ([1]).

1. Soit W_n une variété analytique complexe connexe, de dimension complexe n. Nous désignons par (z^α) $(\alpha = 1, \ldots, n)$ les coordonnées locales complexes d'un point z de W_n, par — la conjugaison complexe ([2]). Une n-forme holomorphe α peut s'écrire localement :

$$\alpha = a(z)\, dz^1 \wedge \ldots \wedge dz^n.$$

Si α, β sont deux telles formes nous introduisons le produit scalaire

$$\langle \alpha, \beta \rangle = \varepsilon_n \int_{W_n} \alpha \wedge \bar{\beta}, \tag{1}$$

où $\varepsilon_n = 1$ si n est pair, $\varepsilon_n = i$ si n est impair. Sur l'ensemble des n-formes holomorphes α de carrés intégrables $(\langle \alpha, \alpha \rangle < \infty)$, (1) définit une structure d'espace de Hilbert séparable F; (1) est invariant par toute transformation holomorphe μ de W_n :

$$\langle \mu^* a, \mu^* \beta \rangle = \langle \alpha, \beta \rangle.$$

Si $\{\alpha_A\}$ $(A = 0, 1, \ldots)$ est une base orthonormée de F, on appelle *noyau de Bergmann* de W_n, la $2n$-forme sur W_n :

$$K(z, \bar{z}) = \sum_{A=0}^{\infty} \alpha_A(z) \wedge \bar{\alpha}_A(\bar{z}) \tag{2}$$

manifestement indépendante de la base choisie. En coordonnées locales

$$K(z, \bar{z}) = k(z, \bar{z})\, dz^1 \wedge \ldots \wedge dz^n \wedge dz^{\bar{1}} \wedge \ldots \wedge dz^{\bar{n}}, \tag{3}$$

où k est une densité scalaire. *Le noyau* K *est invariant par toute transformation holomorphe de* W_n. Soit $F'(z)$ le sous-espace de F défini par les formes qui s'annulent en un point z. Si $F'(z) \neq F$, tout élément de F peut s'écrire

$$\alpha = h\alpha_0 + \gamma \qquad [h \in C,\ \gamma \in F'(z)], \tag{4}$$

où α_0 est une forme normée orthogonale à $F'(z)$. Nous ne nous intéressons ici qu'aux variétés W_n immersibles au sens suivant ([3]).

DÉFINITION. — *Une variété complexe* W_n *est dite immersible si le noyau* $K(z, \bar{z})$ *est différent de zéro en tout point* z *de* W_n.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit qu'en tout point z, il existe un élément $\alpha \in F$ tel que $\alpha(z) \neq 0$. Pour une variété immersible, on appelle *tenseur de Bergmann* $\underline{\underline{t}}$, le tenseur covariant symétrique de type (1, 1) défini par

$$t_{\alpha\bar{\beta}}(z, \bar{z}) = \partial_{\alpha\bar{\beta}} \log k(z, \bar{z}).$$

Ce tenseur est invariant par les transformations holomorphes de W_n et définit en chaque point z de W_n une forme hermitienne positive. Soit $F''(z)$ le sous-espace de $F'(z)$ défini par les éléments α tels que $\{\mathcal{L}(X)\alpha\}(z) = 0$ pour tout champ de vecteurs X. Le rang $r(z)$ de la forme hermitienne définie par $\underline{\underline{t}}$ au point z est égal à la dimension de l'espace $V(z)$ orthocomplément de $F''(z)$ dans $F'(z)$ et

$$(5) \qquad t_{\alpha\bar{\beta}}(z, \bar{z}) V^{\alpha} V^{\bar{\beta}} = \frac{1}{k(z, \bar{z})} \sum_{B=1}^{r(z)} | V^{\alpha} \partial_{\alpha} a_B(z) |^2,$$

où les a_B sont les composantes d'un système de formes $\{\alpha_B\}$ formant une base orthonormée de $V(z)$. En introduisant une métrique hermitienne auxiliaire sur W_n et la connexion de Chern correspondante, on voit que *la 2-forme* τ *associée à* $\underline{\underline{t}}$ *et fermée*

$$(6) \qquad \tau = -(2\pi)^{-1} i t_{\alpha\bar{\beta}}\, dz^{\alpha} \wedge dz^{\bar{\beta}}$$

appartient à la classe de Chern $C_1(W_n)$.

2. Soit H l'espace de Hilbert dual de F. A partir de $H - \{0\}$, on définit l'espace projectif complexe P(H) de dimension infinie que nous munissons de sa métrique kählérienne canonique $\underline{\underline{g}}$. Dans un domaine U de coordonnées locales de W_n immersible, on définit une application $\hat{j}$ de U dans $H - \{0\}$ par

$$(\hat{j}(z), \alpha) = a(z) \qquad (z \in U, \alpha \in F).$$

Par passage à P(H) on obtient une application canonique j, ou *immersion*, de W_n dans P(H), et le tenseur de Bergmann est l'image de $\underline{\underline{g}}$ dans cette application $(\underline{\underline{t}} = j^*(\underline{\underline{g}}))$. On en déduit que pour que $\underline{\underline{t}} = 0$, il faut et il suffit que $F'(z) = 0$ pour tout z (dim F = 1). Pour que $\underline{\underline{t}}$ soit de rang n il faut et il suffit que l'application linéaire tangente j' soit régulière. Pour que $\hat{j}$ soit injective, il faut et il suffit que pour tout $z' \neq z$, $F'(z') \neq F'(z)$. S'il en est ainsi, le support de τ^n coïncide avec W_n.

3. Une transformation infinitésimale (t. i.) holomorphe X de W_n sera dite *complète* si elle engendre un groupe à un paramètre de transformations

holomorphes de W_n. En étudiant la composition de j avec les transformations holomorphes de W_n, on établit :

THÉORÈME 1. — *Toute t. i.* X *holomorphe complète de la variété immersible* W_n *est projetable par* j *restreinte à* $j(W_n)$.

Si X est complète, elle laisse invariante la densité scalaire k et l'on a

$$X^\alpha \partial_\alpha \log k + X^{\bar\alpha} \partial_{\bar\alpha} \log k + \partial_\alpha X^\alpha + \partial_{\bar\alpha} X^{\bar\alpha} = 0.$$

Si $\mathcal{J}$X est aussi *complète*, on en déduit :

$$(7) \qquad X^\alpha \partial_\alpha \log k + \partial_\alpha X^\alpha = 0.$$

Par dérivation en $z^{\bar\beta}$, il vient :

$$(8) \qquad X^\alpha t_{\alpha\bar\beta} = 0.$$

Choisissons un point z de W_n. De (5) et (8), il résulte que si $\gamma \in F'(z)$, $\{\mathcal{L}(X)\gamma\}(z) = 0$. D'autre part, de (7), il résulte $\{\mathcal{L}(X)\alpha_0\}(z) = 0$. D'après (4), pour tout $\alpha \in F$, $z \in W_n$, $\{\mathcal{L}(X)\alpha\}(z) = 0$.

THÉORÈME 2. — *Si* X *est une t. i. holomorphe complète de la variété* W_n *immersible et si* $\mathcal{J}$X *est aussi complète, on a*

$$(9) \qquad i(X)\tau = 0, \qquad \mathcal{L}(X)\alpha = 0 \qquad (\text{pour tout } \alpha \in F).$$

On déduit de (9) :

COROLLAIRE 1. — *Si* τ^n *n'est pas identiquement nul, en particulier si* $C_1(W_n)^n \neq 0$, *il ne peut exister de t. i. holomorphe complète* X *non nulle de* W_n *immersible telle que* $\mathcal{J}$X *soit aussi complète.*

Ceci répond à une question de Kobayashi (p. 274) et est la généralisation d'un théorème classique d'Henri Cartan sur les domaines bornés de C^n [4].

Supposons que W_n soit un espace homogène complexe G/H; un raisonnement classique montre que toute t. i. holomorphe invariante par G est complète. Ainsi [5] :

COROLLAIRE 2. — *Si* $W_n = G/H$ *est un espace homogène complexe immersible, toute t. i. holomorphe invariante par* G, *en particulier toute t. i. du centre de* G *vérifie* (9).

4. Soit X une t. i. de W_n telle que $i(X)\tau = 0$. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit que $j'(X) = 0$. Si μ est une transformation holomorphe de W_n, $i(X)\tau = 0$ entraîne trivialement $i(\mu' X)\tau = 0$.

Plus généralement (*voir* théorème 1), soit Y une t. i. holomorphe de W_n *projetable par* j; [Y, X] est projetable et

$$j'([Y, X]) = [j'(Y), j'(X)] = 0.$$

Ainsi $i([Y, X])\tau = 0$.

5. Soit D un groupe proprement discontinu de transformations holomorphes de W_n, tel que W_n/D soit une variété *compacte* sans singularités (*groupe discontinu uniforme*). La plupart des résultats qui suivent s'étendent au cas où il y a singularités. Toute t. i. holomorphe X de W_n commutant avec D est complète et il en est de même pour $\mathcal{J}X$. Du théorème 2, il résulte :

THÉORÈME 3. — *Si* W_n *est immersible et si* D *est un groupe discontinu uniforme de transformations holomorphes de* W_n, *toute t. i. holomorphe* X *de* W_n *qui commute avec* D *vérifie* (9). *En particulier, si* $C_1(W_n/D)^n \neq 0$ (*ou* $\tau^n \neq 0$), *il n'existe pas de t. i. holomorphe non nulle commutant avec* D.

Sous les mêmes hypothèses, soit G un groupe de Lie connexe de transformations holomorphes de W_n contenant D. Il résulte du théorème précédent que si $\tau^n \neq 0$, le centre de G est discret.

6. Sous les mêmes hypothèses, supposons que W_n/D admette une métrique kählerienne g. Si X est une t. i. holomorphe de W_n commutant avec D, on peut écrire sur W_n/D

$$\nabla_\alpha X^\alpha + X^\alpha \partial_\alpha \varphi = 0, \tag{10}$$

où ∇ est l'opérateur de dérivation covariante et où $\varphi = \log(k/\sqrt{g})$ est un scalaire réel. A X correspond par la métrique une 1-forme ξ de W_n/D. Si ξ définit une isométrie infinitésimale de W_n/D et est dépourvue de partie harmonique, on déduit du théorème de E. Hopf appliquée à l'équation déduite de (10) que ξ est nul ([6]).

THÉORÈME 4. — *Sous les hypothèses du théorème* 3, *le groupe connexe d'isométries de toute métrique kählérienne de* W_n/D *est abélien. Si* $\chi(W_n/D) \neq 0$ *ou si* $b_1(W_n/D) = 0$, *ce groupe est fini. Dans tous les cas, le groupe d'isotropie correspondant est fini.*

Sous les hypothèses du théorème 3, $C_1(W_n/D) = 0$ entraîne $\tau = 0$.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) S. KOBAYASHI, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 92, 1959, p. 267-290, dont nous reprenons le point de vue.

([2]) Notations : On pose $z^{\bar\alpha} = \bar z^{\alpha}$ ($\bar\alpha = n+1, \ldots, 2n$). On désigne par ∂ l'opérateur de dérivation ordinaire, par $\mathcal{J}$ l'opérateur de structure complexe; $i(X)$ représente le produit intérieur par le champ de vecteurs X et $\mathcal{L}(X)$ l'opérateur de transformation infinitésimale défini par X.

([3]) Le paragraphe 2 justifie cette dénomination.

([4]) H. CARTAN, *Act. Sc.*, n° 198, Paris, 1955.

([5]) *Voir* J. L. KOSZUL, *Canad. J. Math.*, 7, 1955, p. 562-576.

([6]) *Voir* A. LICHNEROWICZ, *Bull. Soc. Math. France*, 87, 1959, p. 428-429.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les correspondances entre ensembles.* Note (*) de M. **André Charrueau**, présentée par M. Henri Villat.

On peut *étendre, de diverses manières*, la notion de *noyau*, utilisée dans les théories de certaines transformations. Il s'agit ici d'*une* de ces *extensions*.

1. Soient E_1, E_2, E_3 trois ensembles,

f une correspondance de E_1 à E_2 telle que chaque élément de E_2 ou bien n'a pas d'image dans E_2 par f ou bien a une image dans E_2 par f formée d'un élément de E_2 ou d'éléments de E_2 (dont le nombre peut être infini);

φ une correspondance de E_2 à E_3 définie comme f (sauf remplacement de E_1 par E_2 et de E_2 par E_3);

α une partie *donnée* non vide, de E_2 telle qu'*un de ses éléments, au moins, a une image dans* E_3 *par* φ;

β et γ des parties *données* non vides de E_3.

Adoptant l'abréviation « noy » pour « noyau », nous désignons par :

$[\text{noy } E_1, f]$ l'ensemble des éléments de E_1 tels que chacun d'eux a une image dans E_2 par f et que cette image contient la partie donnée α de E_2;

$[\text{noy } E_2, \varphi]$ l'ensemble des éléments de E_2 tels que chacun d'eux a une image dans E_3 par φ et que cette image contient la partie donnée β de E_3;

$[\text{noy } E_1, \varphi f]$ l'ensemble des éléments de E_1 tels que chacun d'eux a une image dans E_2 par f, que cette image a une image dans E_3 par φ et que cette seconde image contient la partie donnée γ de E_3.

Si X est une partie quelconque de E_1, nous désignons par $f(X)$ son image dans E_2 par f. Et nous représentons par $\varphi(\alpha)$ l'image de α dans E_3 par φ.

On démontre notamment les théorèmes suivants (dans lesquels chacune des correspondances f et φ est quelconque lorsque l'énoncé du théorème ne renferme pas de restriction la concernant).

Théorème 1. — *Si* $\gamma \subseteq \varphi(\alpha)$, *on a*

$$[\text{noy } E_1, f] \subseteq [\text{noy } E_1, \varphi f]. \tag{1}$$

Remarque. — Si $\gamma \subseteq \varphi(\alpha)$, quand $[\text{noy } E_1, \varphi f]$ est vide, $[\text{noy } E_1, f]$ l'est aussi.

Théorème 2. — *On considère le cas de* $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$ *et l'on suppose : 1° que tout élément de* α *a une image dans* E_3 *par* φ *et 2° que tout élément de* $\varphi(\alpha)$ *n'a qu'un antécédent par* φ *dans* $\Omega = \alpha \cup f([\text{noy } E_1, \varphi f])$. *On a alors*

$$[\text{noy } E_1, f] \supseteq [\text{noy } E_1, \varphi f] \quad si \quad \gamma \supset \varphi(\alpha), \tag{2}$$

$$[\text{noy } E_1, f] = [\text{noy } E_1, \varphi f] \quad si \quad \gamma = \varphi(\alpha). \tag{3}$$

Remarques. — 1° Les deux hypothèses du théorème 2 ne sont pas nécessaires quand $[\text{noy } E_1, \varphi f]$ est vide.

2° Comme α n'est pas vide, si [noy E_1, φf] n'est pas vide, Ω ne se réduit à un élément unique α_0 de E_2 que si $\alpha = f([\text{noy } E_1, \varphi f]) = \{\alpha_0\}$. Il ne peut en être ainsi dans le cas de $\gamma \supseteq \varphi(\alpha_0)$ que si $\gamma = \varphi(\alpha_0)$ et l'on a alors (3).

3° Dans le cas de $\gamma \subseteq \varphi(\alpha)$ et, de même, dans le cas où $\gamma \supseteq \varphi(\alpha)$ et où l'on fait les deux hypothèses du théorème 2, on a

(4) $$\alpha \subseteq f([\text{noy } E_1, \varphi f]).$$

si [noy E_1, f] et [noy E_1, φf] ne sont pas vides.

THÉORÈME 3. — *Si* $\beta \supseteq \gamma$ *et si* A *est une partie quelconque de* E_1, *on a*

(5) $$f(A) \cap [\text{noy } E_2, \varphi] \subseteq f(A \cap [\text{noy } E_1, \varphi f]).$$

Remarque. — Si $\beta \supseteq \gamma$, pour que le membre de gauche de (5) soit vide, il suffit que $A \cap [\text{noy } E_1, \varphi f]$ soit vide.

THÉORÈME 4. — *Si* $\beta \supseteq \gamma$, *on a*

(6) $$f(E_1) \cap [\text{noy } E_2, \varphi] \subseteq f([\text{noy } E_1, \varphi f]).$$

THÉORÈME 5. — *On considère le cas de* $\beta \subseteq \gamma$ *et l'on suppose que* f *est une application de* E_1 *ou d'une partie* ([1]) *de* E_1 *dans* E_2. *Désignant encore par* A *une partie quelconque de* E_1, *on a*

(7) $$f(A) \cap [\text{noy } E_2, \varphi] \supseteq f(A \cap [\text{noy } E_1, \varphi f]) \quad si \quad \beta \subset \gamma,$$

(8) $$f(A) \cap [\text{noy } E_2, \varphi] = f(A \cap [\text{noy } E_1, \varphi f]) \quad si \quad \beta = \gamma.$$

Remarques. — 1° Avec l'hypothèse du théorème 5 relative à f, [noy E_1, f] est vide quand α ne se réduit pas à un élément *unique* de $f(E_1)$.

2° Si $\beta \subseteq \gamma$ et avec l'hypothèse du théorème 5 relative à f, on a

(9) $$[\text{noy } E_2, \varphi] \supseteq f([\text{noy } E_1, \varphi f]).$$

3° Avec la même hypothèse relative à f, pour que $f(A) \cap [\text{noy } E_2, \varphi]$ soit vide, il faut que $A \cap [\text{noy } E_1, \varphi f]$ soit vide si $\beta \subset \gamma$, et cette condition est nécessaire et suffisante si $\beta = \gamma$.

THÉORÈME 6. — *Dans le cas de* $\beta \subseteq \gamma$ *et lorsque* f *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2, *on a*

(10) $$f(E_1) \cap [\text{noy } E_2, \varphi] \supseteq f([\text{noy } E_1, \varphi f]) \quad si \quad \beta \subset \gamma,$$

(11) $$f(E_1) \cap [\text{noy } E_2, \varphi] = f([\text{noy } E_1, \varphi f]) \quad si \quad \beta = \gamma.$$

THÉORÈME 7. — *On suppose que* f *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2 *et que* φ *se réduit à un seul élément* α_0 *de* E_2. *On désigne par* I *l'intersection de* $f(E_1)$ *et de* [noy E_2, φ].

Dans le cas de $\beta \supseteq \gamma$, *pour que* I *se réduise à* α_0 *ou soit vide, il suffit qu'on ait*

(12) $$[\text{noy } E_1, f] \supseteq [\text{noy } E_1, \varphi f].$$

Dans le cas de $\beta \subseteq \gamma$, *pour que* I *se réduise à* α_0, *il faut qu'on ait* (12).

Dans le cas de $\beta \subseteq \gamma \subseteq \varphi(\alpha_0)$, *pour que* I *se réduise à* α_0, *il faut qu'on ait*

$$[\text{noy}\, E_1, f] = [\text{noy}\, E_1, \varphi f]. \tag{13}$$

Enfin, dans le cas de $\beta = \gamma \subseteq \varphi(\alpha_0)$, *pour que* I *se réduise à* α_0, *il faut et il suffit que*

$$[\text{noy}\, E_1, f] = [\text{noy}\, E_1, \varphi f] \neq \emptyset. \tag{14}$$

Remarques. — 1° Pour que $\alpha_0 \in [\text{noy}\ E_2, \varphi]$, il faut et il suffit que $\beta \subseteq \varphi(\alpha_0)$.

2° L'égalité est seule possible dans (12) quand on a $\gamma \subseteq \varphi(\alpha_0)$.

Théorème 8. — *On suppose que* φf *est une application de* E_1 *ou d'une partie de* E_1 *dans* E_2 *et que* φ *est une application de* E_2 *ou d'une partie de* E_2 *dans* E_3, *dont l'ensemble de définition contient l'image dans* E_2 *par* f *d'une partie* A *de* E_1. *On suppose aussi que* β *et* γ *se réduisent à un seul et même élément de* E_3. *On a alors une formule identique à* (8).

Remarque. — Si l'ensemble de définition de φ contient $f(E_1)$ et si $A = E_1$, la formule devient identique à (11).

2. A titre d'exemple, considérons le cas très particulier suivant. E_1, E_2, E_3 sont confondus avec un *espace vectoriel*, E, de dimension finie, sur un corps commutatif; f et φ sont deux applications linéaires de E dans E; et α, β, γ se confondent avec le vecteur nul de E. $[\text{noy}\ E_1, f]$, $[\text{noy}\ E_2, \varphi]$ et $[\text{noy}\ E_2, \varphi f]$ deviennent alors les noyaux de f, φ et φf au sens du mot « noyau » de la théorie des espaces vectoriels. D'après le théorème 7 ci-dessus, *pour que l'image de* E *par* f *et le noyau de* φ *n'aient en commun que le vecteur nul (qu'ils contiennent toujours), il faut et il suffit que les noyaux de* f *et de* φf *soient confondus.* Si M et N sont les matrices de f et de φ relativement à une base quelconque de E, on voit, compte tenu du théorème 1 ci-dessus, que la condition précédente équivaut à la condition que *les matrices* M *et* NM *aient le même rang* (la multiplication matricielle étant faite suivant la règle classique ligne-colonne).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) C'est-à-dire dont l'ensemble de définition est E_1 ou une partie de E_1.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Le théorème du Continu.*
Note (*) de M. **Henri Eyraud**, présentée par M. Henri Villat.

Le théorème du Continu, qui s'exprime par

$$2^{\aleph_0} = \aleph_0^{\aleph_0} = \aleph_1$$

se présente comme un corollaire d'un théorème de du Bois-Reymond.

Appelons fonction arithmétique, ou ligne f, une suite infinie d'entiers croissants

$$a_1, a_2, \ldots, a_n \ldots.$$

Le $n^{\text{ième}}$ sommet de cette ligne sera par définition le point de coordonnées (n, a_n).

On joindra les sommets successifs par une ligne brisée.

Si on limite cette ligne brisée à son $n^{\text{ième}}$ sommet, on aura le « tronçon » de longueur n de la ligne f.

Le théorème de du Bois-Reymond s'énonce ainsi :

Quelle que soit une infinité dénombrable de fonctions arithmétiques, on peut construire une fonction arithmétique plus croissante que chacune d'elles.

Il en résulte qu'on peut construire une suite non dénombrable de lignes f de plus en plus croissantes :

$$f_1, \quad f_2, \quad \ldots, \quad f_\omega, \quad \ldots, \quad f_\lambda, \quad \ldots \qquad (\lambda < \omega_1)$$

constituant ce que nous appellerons le réseau $R(f)$.

La puissance de cet ensemble de lignes est $\aleph_1$, dont il faut démontrer qu'elle est égale à la puissance du Continu.

Dans le réseau $R(f)$, les tronçons de lignes f sont seulement en infinité $\aleph_0$. Il en résulte qu'il existe nécessairement des tronçons, que nous appellerons des tronçons forts, par lesquels il passe $\aleph_1$ lignes f. Les autres tronçons seront dits : faibles. Une ligne f dont tous les tronçons sont forts sera dite : forte. Sinon, ce sera une ligne faible.

Il y a au plus $\aleph_0$ lignes faibles, puisqu'il existe au plus $\aleph_0$ tronçons par chacun desquels il passe au plus $\aleph_0$ lignes faibles. Chaque tronçon fort se prolonge nécessairement en plusieurs tronçons forts distincts qui le contiennent, autrement il ne pourrait pas être un tronçon fort. Le prolongement de ce tronçon fort atteindra donc un sommet qui sera origine d'au moins deux directions de prolongement distinctes. Il en résulte qu'une ligne forte présente, sur une infinité de sommets successifs, de telles bifurcations vers des parties terminales d'autres lignes fortes. Chaque

ligne forte est donc déterminée par une infinité de choix successifs entre plusieurs directions, chaque choix se faisant entre au moins deux, et au plus $\aleph_0$ alternatives. L'ensemble des lignes fortes a donc une puissance au moins égale à $2^{\aleph_0}$ et au plus égale à $\aleph_0^{\aleph_0}$. Mais ces deux puissances sont égales à la puissance du Continu, ce qui démontre le théorème.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un problème de partition d'un nombre.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Réponse négative à une conjecture sur la fonction C_n qui compte le nombre de solutions du système diophantien $\sum_{1}^{i=k} a_i X_i = n$, $X_i \geq 0$, où les a_i, tous positifs, sont premiers deux à deux.

On sait depuis Euler que C_n *est un pseudopolynome*, c'est-à-dire la somme d'un polynome $P(n)$, de degré $k-1$, et d'une fonction $\psi(n)$, qui a pour période le produit des a_i,

$$C_n = P(n) + \psi(n).$$

En 1953, Tiberiu Popoviciu a publié une Note [1], dont le résultat essentiel est le suivant :

Théorème. — *Si* $k \leq 5$ *et si aucun des* a_i *n'est égal à* 1, C_n *ne peut pas être mis sous la forme* $C_n = \| P(n) \|$, valable quel que soit n, où $\| P(n) \|$ désigne l'entier le plus voisin de $P(n)$.

L'auteur ajouta la remarque :

Conjecture. — Ce théorème est probablement encore vrai pour $k > 5$.

Nous allons infirmer cette conjecture par un exemple contraire, en montrant que pour l'équation

$$2X_1 + 3X_2 + 5X_3 + 7X_4 + \ldots + 47X_{15} + 53X_{16} = n \qquad (X_i \geq 0), \tag{1}$$

dont les coefficients sont 16 nombres premiers consécutifs, $C_n = \| P(n) \|$.

On sait que $\psi(n)$ est la somme de 16 fonctions périodiques, dont j'indique la période en indice,

$$\psi(n) = \Phi_2(n) + \Phi_3(n) + \Phi_5(n) + \Phi_7(n) + \ldots + \Phi_{47}(n) + \Phi_{53}(n).$$

Dans une Note de l'année dernière [2], je donne, quel que soit k, l'expression explicite de $\Phi_{a_i}(n)$ par n et les a_i, expression compliquée, mais qui se prête bien au calcul électronique. L'Observatoire de Strasbourg a mis à ma disposition sa machine pour déterminer

$$\begin{array}{l}
\Phi_2(0),\ \Phi_2(1);\\
\Phi_3(0),\ \Phi_3(1),\ \Phi_3(2);\\
\Phi_5(0),\ \Phi_5(1),\ \Phi_5(2),\ \Phi_5(3),\ \Phi_5(4);\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;\\
\Phi_{53}(0),\ \Phi_{53}(1),\ \Phi_{53}(2),\ \ldots\ldots\ldots,\ \Phi_{53}(52).
\end{array}$$

A 0,01 près ces 390 nombres sont tous nuls. Quel que soit n, $\psi(n)$ est donc inférieur à 0,16 et *a fortiori* à 1/2, de sorte que l'entier $C_n = \| P(n) \|$.

On se rend compte de l'intérêt pratique de la forme $\| P(n) \|$, quand on observe que $\Phi_{a_i}(n)$ est la somme de $(a_i - 1)/2$ termes assez compliqués ([3]) ($a_i/2$ pour le seul coefficient éventuel pair). *Pour* (1), *par exemple, l'expression* $C_n = \| P(n) \|$ *permet de négliger* 187 *termes trigonométriques* !

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) *Acad. R. P. R., Filiala Cluj, Studii şi cercetari ştiinţifice*, 1-2, anul IV, 1953, p. 7-58.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4801.

(3) Si a_i est impair,

$$\Phi_{a_i}(n) = \frac{1}{2^{k-2} a_i} \sum_{1}^{p=\frac{a_i-1}{2}} \frac{\cos\left[\frac{k-1}{2}\pi - \frac{\pi}{a_i}\left(2n + \sum_{j \neq i} a_j\right) p\right]}{\prod_{j \neq i} \sin \frac{\pi a_j}{a_i} p}$$

(11, *rue de Bruges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ALGÈBRE. — *Sur les dérivations des algèbres de Lie.*
Note (*) de M[lle] **Jacqueline Dozias**, présentée par M. Gaston Julia.

Dans cette Note, K désignera un corps commutatif. Une algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ sur K sera supposée de dimension finie. On désignera par $\Delta(\mathfrak{g})$ l'algèbre de Lie des dérivations de $\mathfrak{g}$, par $\mathcal{J}(\mathfrak{g})$ l'algèbre de Lie des dérivations intérieures de $\mathfrak{g}$, par $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$ l'idéal dérivé de $\mathfrak{g}$, et par $C(\mathfrak{g})$ le centre de $\mathfrak{g}$. Le but de ce travail est d'étudier la dimension de $\Delta(\mathfrak{g})$.

1. *Étude de* $\Delta(\mathfrak{g})$ *quand* $\mathfrak{g} \neq [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$. — Si $\mathfrak{g} \neq [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, il existe dans $\mathfrak{g}$ un idéal $\mathfrak{h}$ de codimension 1. Soit x un élément de $\mathfrak{g}$ n'appartenant pas à $\mathfrak{h}$. D'après la proposition 1 de ([1]) (dont nous adoptons les notations), la suite que voici est exacte :

$$(1) \qquad 0 \underset{s_0}{\rightarrow} H^0(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) \underset{r_0}{\rightarrow} H^0(\mathfrak{h}, \mathfrak{g}) \underset{u_0}{\rightarrow} H^0(\mathfrak{h}, \mathfrak{g}) \underset{s_1}{\rightarrow} H^1(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) \underset{r_1}{\rightarrow} \ldots \underset{s_i}{\rightarrow} H^i(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) \underset{r_i}{\rightarrow} \ldots$$

($H^i(\mathfrak{g}, \mathfrak{g})$ [resp. $H^i(\mathfrak{h}, \mathfrak{g})$] désigne le $i^{\text{ème}}$ groupe de cohomologie; u_i désigne l'homomorphisme défini canoniquement par x dans le $\mathfrak{g}$-module $H^i(\mathfrak{h}, \mathfrak{g})$).

Lemme. — *Si* $\mathfrak{g} \neq [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, *on a*

$$\dim H^0(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) - \dim H^1(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) + \dim H^2(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) - \ldots + (-1)^i \dim H^i(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) = (-1)^i \dim \operatorname{Ker} u_i.$$

Démonstration. — Soit une suite exacte d'espaces vectoriels :

$$0 \rightarrow A_0 \underset{f_0}{\rightarrow} A_1 \underset{f_1}{\rightarrow} A_2 \underset{f_2}{\rightarrow} \ldots \underset{f_{n-1}}{\rightarrow} A_n \underset{f_n}{\rightarrow} \ldots.$$

On a

$$\dim A_i = \dim \operatorname{Im} f_{i-1} + \dim \operatorname{Im} f_i,$$

d'où, comme il est connu,

$$\dim A_0 - \dim A_1 + \dim A_2 - \ldots + (-1)^n \dim A_n = (-1)^n \dim \operatorname{Im} f_n.$$

Appliquant ceci à la suite exacte (1), on obtient

$$\dim H^0(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) - \dim H^1(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) + \dim H^2(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) - \ldots + (-1)^i \dim H^i(\mathfrak{g}, \mathfrak{g})$$
$$= (-1)^i \dim \operatorname{Im} r_i = (-1)^i \dim \operatorname{Ker} u_i.$$

Proposition 1. — *Si* $\mathfrak{g} \neq [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$,

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) = \dim \mathfrak{g} + \dim \operatorname{Ker} u_1.$$

Démonstration. — On a

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) = \dim \mathcal{J}(\mathfrak{g}) + \dim H^1(\mathfrak{g}, \mathfrak{g})$$
$$= (\dim \mathfrak{g} - \dim C(\mathfrak{g})) + (\dim H^0(\mathfrak{g}, \mathfrak{g}) + \dim \operatorname{Ker} u_1),$$

d'après le lemme. D'où

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) = \dim \mathfrak{g} + \dim \operatorname{Ker} u_1.$$

Corollaire 1 ([2]). — *Si* $\mathfrak{g} \neq [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$,

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) \geq \dim \mathfrak{g}.$$

COROLLAIRE 2. — *Si* $\mathfrak{g}$ *est nilpotente de dimension* ≥ 2,

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) \geq \dim \mathfrak{g} + 1.$$

Démonstration. — D'après le lemme 1 de (1), u_1 est nilpotent. Donc

$$\operatorname{Ker} u_1 \neq \{0\} \quad \text{puisque} \quad H^1(\mathfrak{h}, \mathfrak{g}) \neq 0$$

[$\mathfrak{h} \neq 0$, et (1), th. 2]. D'où

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) \geq \dim \mathfrak{g} + 1.$$

2. ALGÈBRES DE LIE NILPOTENTES QUASI-CYCLIQUES. — D'après la définition de Leger (3), une algèbre de Lie nilpotente $\mathfrak{g}$ est dite quasi-cyclique si elle admet un sous-espace vectoriel U supplémentaire de $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$ tel que $\mathfrak{g}$ soit somme directe des sous-espaces U^i ($U^i = [U, U^{i-1}]$, $U = U^1$); ce qui est équivalent à : $\mathfrak{g}$ admet un sous-espace vectoriel U supplémentaire de $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, tel que l'identité de U puisse être prolongée en une dérivation de $\mathfrak{g}$. Soit $\mathfrak{g}$ une algèbre de Lie de centre non nul; si le plus grand idéal nilpotent de $\mathfrak{g}$ est quasi-cyclique, alors $\Delta(\mathfrak{g}) \neq \mathcal{J}(\mathfrak{g})$ [(3), prop. 14].

PROPOSITION 2. — *Soit* $\mathfrak{g}$ *une algèbre de Lie sur un corps* K *de caractéristique nulle, telle que* $\mathfrak{g} = [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$; *alors le radical de* $\mathfrak{g}$ *est nilpotent. Si, de plus, le radical de* $\mathfrak{g}$ *est quasi-cyclique et si* $\dim C(\mathfrak{g}) = 1$, *alors* $\dim \Delta(\mathfrak{g}) \geq \dim \mathfrak{g}$.

Démonstration. — Soient R le radical de $\mathfrak{g}$, S son radical nilpotent, N le plus grand idéal nilpotent de $\mathfrak{g}$. K étant de caractéristique nulle, on a

$$S = [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}] \cap R = R.$$

D'autre part, $S \subset N \subset R$, d'où $S = N = R$. Si R est quasi-cyclique, et si $\dim C(\mathfrak{g}) = 1$, en appliquant la proposition de Leger citée plus haut, on déduit :

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) \geq \dim \mathcal{J}(\mathfrak{g}) + 1 = \dim \mathfrak{g} - \dim C(\mathfrak{g}) + 1 = \dim \mathfrak{g}.$$

Exemple. — $(e_1, e_2, \ldots, e_6)$ désigne une base de $\mathfrak{g}$. Le crochet $[e_i, e_j]$ est donné seulement pour $i < j$, et seulement si ce crochet est non nul,

$$\begin{array}{llll} [e_1, e_3] = 2e_1, & [e_2, e_3] = -2e_2, & [e_1, e_2] = e_3, & [e_4, e_5] = e_6, \\ [e_1, e_5] = -e_4, & [e_2, e_4] = e_5, & [e_3, e_4] = -e_4, & [e_3, e_5] = e_5. \end{array}$$

e_4, e_5, e_6 engendrent le radical de $\mathfrak{g}$. On a

$$\dim \Delta(\mathfrak{g}) = \dim \mathfrak{g} = 6, \qquad \dim C(\mathfrak{g}) = 1.$$

3. ÉTUDE DU CENTRE DE $\Delta(\mathfrak{g})$, QUAND $\mathfrak{g}$ EST NILPOTENTE QUASI-CYCLIQUE.

PROPOSITION 3. — *Si* $\mathfrak{g}$ *est une algèbre de Lie nilpotente quasi-cyclique non abélienne sur un corps* K *de caractéristique nulle, le centre de* $\Delta(\mathfrak{g})$ *est nul.*

Démonstration. — Il existe un sous-espace vectoriel U de $\mathfrak{g}$ tel que $\mathfrak{g} = U \oplus [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, et tel que l'identité de U puisse être prolongée en une dérivation D_1 de $\mathfrak{g}$.

On a $C(\mathfrak{g}) \not\subset U$. En effet, si $C(\mathfrak{g}) \subset U$, alors $\mathfrak{g}$ est abélienne car U engendre $\mathfrak{g}$. Soit Z le centre de $\Delta(\mathfrak{g})$. Soit $D \in Z$; alors

$$[D, D'] = DD' - D'D = 0 \quad \text{pour tout } D' \in \Delta(\mathfrak{g}).$$

En particulier, si $D' = \operatorname{ad} g (g \in \mathfrak{g})$, alors

$$[D, D'] = [D, \operatorname{ad} g] = \operatorname{ad}(Dg) = 0.$$

Donc $Dg \in C(\mathfrak{g})$ *pour tout* $g \in \mathfrak{g}$. On en déduit que *si* $x \in [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, *alors* $Dx = 0$.

D'autre part,

$$[D, D_1] = DD_1 - D_1 D = 0.$$

Soit $u \in U$, nécessairement $DD_1 u = D_1 Du$, c'est-à-dire $Du = D_1(Du)$, donc $Du \in U$, car K est de caractéristique nulle. $\left(\text{En effet, si } g \in \mathfrak{g}, \text{ on a } g = \sum u_i,\ u_i \in U^i, \text{ et } D_1(g) = D_1\left(\sum u_i\right) = \sum i u_i\right)$. Donc, $Du \in U \cap C(\mathfrak{g})$ *pour tout* $u \in U$.

Posons $Du = v$, $v \in U \cap C(\mathfrak{g})$. Si $D \in Z$, alors pour tout $D' \in \Delta(\mathfrak{g})$:

$$D(D'u) = D'(Du) = D'v.$$

Posons $D'u = w + y$, $w \in U$, $y \in [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$. Alors

$$D(D'u) = Dw \in U \cap C(\mathfrak{g}).$$

On doit donc avoir

$$(1) \qquad Dw = D'v.$$

Supposons $v \neq 0$. Puisque $C(\mathfrak{g}) \not\subset U$, il existe $c \in C(\mathfrak{g})$, $c \notin U$, et une dérivation D'_0 telle que $D'_0(v) = c$. [En effet, toute application linéaire de $\mathfrak{g}$ dans $\mathfrak{g}$, nulle sur $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, et qui applique $\mathfrak{g}$ dans $C(\mathfrak{g})$, est une dérivation.] Mais alors la relation (1) obtenue en remplaçant D' par D'_0 ne peut être satisfaite puisque $D(w) \in U \cap C(\mathfrak{g})$ et $D'_0(v) \notin U \cap C(\mathfrak{g})$. Donc pour tout $u \in U$, $Du = v = 0$. D'autre part, $D(x) = 0$ pour tout $x \in [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$, donc $D = 0$ et $Z = \{0\}$.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) J. Dixmier, *Acta Scientiarum math.*, 16, fasc. 3-4, 1955, p. 246-250.

(2) Après que j'aie obtenu une démonstration directe du corollaire 1, J. Dixmier m'a signalé la démonstration par la proposition 1, et le corollaire 2.

(3) G. F. Leger, *Duke Mathematical J.*, vol. 30, nº 4, 1963, p. 637-645.

THÉORIE DES GROUPES. — *Exposants des quotients des suites centrales descendante et ascendante d'un groupe.* Note (*) de Mme **Suzanne Dixmier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On montre que les exposants des quotients de la suite centrale descendante d'un groupe G sont fonction décroissante de leur indice; ces exposants sont égaux à ceux de certains quotients de G. On montre aussi que les exposants des quotients de la suite centrale ascendante de G sont fonction décroissante de leur indice. De ces résultats, on tire quelques applications, en particulier au cas des groupes finis nilpotents.

1. *Suite centrale descendante.* — Si G est un groupe, H et K deux sous-groupes, on notera [H, K] le groupe engendré par les éléments $[h, k] = h^{-1}k^{-1}hk$, où $h \in \mathrm{H}$ et $k \in \mathrm{K}$, $[x_1, x_2, \ldots, x_n] = [[[x_1, x_2], \ldots], x_n]$ et $\exp \mathrm{G}$ = exposant de G. La suite centrale descendante de G est $\mathrm{G} = \mathrm{G}_1 \supset \mathrm{G}_2 \supset \ldots$, où $\mathrm{G}_{i+1} = [\mathrm{G}_i, \mathrm{G}]$. On sait ([1]) que G_i est engendré par les éléments de G de la forme $[x_1, \ldots, x_i]$ où $x_j \in \mathrm{G}$ $(j = 1, \ldots, i)$, que $\mathrm{G}_i/\mathrm{G}_{i+1}$ est un groupe abélien et que $[\mathrm{G}_i, \mathrm{G}_j] \subset \mathrm{G}_{i+j}$. De plus :

$$(1)\quad [x_1, \ldots, x_i, x_{i+1}]^m \equiv [[x_1, \ldots, x_i]^m, x_{i+1}] \equiv [x_1, \ldots, x_i, x_{i+1}^m] \quad \mathrm{mod}\, \mathrm{G}_{i+2}.$$

Théorème 1. — *Si, pour un certain entier $r \geq 1$, le groupe $\mathrm{G}_r/\mathrm{G}_{r+1}$ est d'exposant fini e_r, alors quel que soit $i \geq r$, le groupe $\mathrm{G}_i/\mathrm{G}_{i+1}$ est aussi d'exposant fini e_i et e_{i+1} divise e_i.*

Appelons Γ la contre-image dans G du centralisateur de $\mathrm{G}_i/\mathrm{G}_{i+2}$ dans $\mathrm{G}/\mathrm{G}_{i+2}$. Si l'un des deux groupes G/Γ ou $\mathrm{G}_{i+1}/\mathrm{G}_{i+2}$ est d'exposant fini, l'autre l'est aussi et les deux exposants sont égaux.

Supposons que $\mathrm{G}_i/\mathrm{G}_{i+1}$ soit d'exposant fini e_i. Quels que soient les éléments $x_1, \ldots, x_i$ de G, $[x_1, \ldots, x_i]^{e_i} \in \mathrm{G}_{i+1}$. Alors pour tout x_{i+1} dans G, $[[x_1, \ldots, x_i]^{e_i}, x_{i+1}] \in \mathrm{G}_{i+2}$. La formule (1) montre que

$$[x_1, \ldots, x_i, x_{i+1}]^{e_i} \equiv 1 \quad \mathrm{mod}\, \mathrm{G}_{i+2}.$$

Le groupe $\mathrm{G}_{i+1}/\mathrm{G}_{i+2}$ est abélien et il possède une famille génératrice d'éléments dont l'ordre divise e_i; il est donc d'exposant e_{i+1} fini et e_{i+1} divise e_i.

Un élément x de G correspond à un automorphisme intérieur de G qui induit un automorphisme ξ sur $\mathrm{G}_i/\mathrm{G}_{i+2}$. Si l'ordre de ξ est fini, c'est l'ordre de l'image de x dans G/Γ. C'est aussi le plus petit entier positif n tel que $[x_1, \ldots, x_i, x^n] \equiv 1 \bmod \mathrm{G}_{i+2}$ quels que soient $x_1, \ldots, x_i$ dans G, ce qui, d'après (1), est équivalent à $[x_1, \ldots, x_i, x]^n \equiv 1 \bmod \mathrm{G}_{i+2}$.

Si G/Γ est d'exposant fini e, $[x_1, \ldots, x_i, x]^e \equiv 1 \bmod \mathrm{G}_{i+2}$ quels que soient $x_1, \ldots, x_i, x$ dans G. Donc $\mathrm{G}_{i+1}/\mathrm{G}_{i+2}$ est d'un exposant f qui divise e. Si $\mathrm{G}_{i+1}/\mathrm{G}_{i+2}$ est d'exposant fini f, $[x_1, \ldots, x_i, x^f] \equiv 1 \bmod \mathrm{G}_{i+2}$ et G/Γ est d'un exposant e qui divise f.

2. *Suite centrale ascendante.* — Lemme ([2]). — *Soit un groupe* G, *un sous-groupe normal* H *d'exposant fini. Si* γ *est un automorphisme de* G *qui laisse fixe chaque élément de* H *et de* G/H, *alors l'ordre de* γ *divise l'exposant de* H.

Quel que soit l'élément g de G, par hypothèse $\gamma g \equiv g \bmod \mathrm{H}$, c'est-à-dire $\gamma g = hg$ pour un certain élément h de H; par suite, $\gamma^2 g = h^2 g$ et, plus généralement, $\gamma^i g = h^i g$ pour tout entier $i \geq 1$. Si nous prenons $i = \exp \mathrm{H}$, alors $\gamma^i g = h^i g = g$ quel que soit g dans G. Donc, l'ordre de γ divise i. Remarquons que l'ordre de γ est le p. p. c. m. des ordres des éléments $h = \gamma(g) . g^{-1}$.

Soit un groupe G et $\{1\} = \mathrm{Z}_0 \subset \mathrm{Z}_1 \subset \ldots$ sa suite centrale ascendante, où Z_{i+1} est la contre-image dans G du centre de G/Z_i.

Théorème 2. — *Si, pour un certain entier* $r \geq 1$, *le groupe* $\mathrm{Z}_r/\mathrm{Z}_{r-1}$ *est d'exposant fini* ε_r, *alors quel que soit* $i \geq r$, *le groupe* $\mathrm{Z}_i/\mathrm{Z}_{i-1}$ *est aussi d'exposant fini* ε_i *et* ε_{i+1} *divise* ε_i.

Si l'un des deux groupes $[\mathrm{Z}_{i+1}, \mathrm{G}]/\mathrm{Z}_{i-1}$ *ou* $\mathrm{Z}_{i+1}/\mathrm{Z}_i$ *est d'exposant fini, l'autre l'est aussi et les deux exposants sont égaux.*

Supposons $r = 1$. Si $x \in \mathrm{Z}_2$, x définit un automorphisme intérieur ξ de G qui induit l'identité sur Z_1 et sur G/Z_1. D'après le lemme précédent, si Z_1 est d'exposant fini ε_1, l'ordre de ξ est fini et divise ε_1. L'ordre de ξ est l'ordre de l'image de x dans G/Z_1, donc dans $\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1$. Tout élément de $\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1$ a un ordre fini qui divise ε_1. Le groupe $\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1$ a un exposant fini ε_2 qui divise ε_1.

Si $\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1$ est d'exposant fini f, quel que soit g dans G,

$$1 = (\xi(g)\, g^{-1})^f = (xgx^{-1} g^{-1})^f = [x^{-1}, g^{-1}]^f;$$

donc $[\mathrm{Z}_2, \mathrm{G}]$ a un exposant fini e qui divise f. Si $[\mathrm{Z}_2, \mathrm{G}]$ est d'exposant fini e, alors $[x^{-1}, g^{-1}]^e = 1$ quels que soient $x \in \mathrm{Z}_2$ et $g \in \mathrm{G}$. Tout élément de $\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1$ a un ordre fini qui divise e; donc $\exp(\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1)$ est fini et divise e.

Le cas général se ramène au précédent en remplaçant G par $\mathrm{G}/\mathrm{Z}_{i-1}$.

3. *Applications.* — 1° Corollaire 1. — *Si* G/Z_1 *est un groupe d'exposant fini, alors* $\mathrm{G}_2/\mathrm{G}_3$ *est d'exposant fini et son exposant divise celui de* G/Z_1.

Si Γ est la contre-image dans G du centre de G/G_3, alors $\Gamma \supset \mathrm{G}_3\mathrm{Z}_1 \supset \mathrm{Z}_1$. Donc G/Γ a un exposant fini qui divise celui de G/Z_1. Le théorème 1 montre que $\mathrm{G}_2/\mathrm{G}_3$ a un exposant fini qui divise $\exp(\mathrm{G}/\mathrm{Z}_1)$.

Corollaire 2. — *Si le groupe dérivé* G_2 *de* G *a un exposant fini, alors* $\mathrm{Z}_2/\mathrm{Z}_1$ *a un exposant fini qui divise celui de* G_2.

On a $[\mathrm{Z}_2, \mathrm{G}] \subset [\mathrm{G}, \mathrm{G}] = \mathrm{G}_2$. Donc $[\mathrm{Z}_2, \mathrm{G}]$ a un exposant fini qui divise celui de G_2. On applique le théorème 2.

2° *Si* G *est un groupe fini nilpotent, pour que les groupes de sa suite centrale descendante et ceux de sa suite centrale ascendante coïncident, il est nécessaire que les exposants des quotients soient tous égaux entre eux.*

Les exposants des quotients des suites centrales ascendante et descendante sont des fonctions décroissantes des indices.

3° *Si* G *est un groupe fini nilpotent de classe c, on a*

$$\exp G \leq [\min(\exp(G/G_2), \exp Z_1)]^c.$$

4° *Si* G *est un groupe fini nilpotent de classe deux,* G_2 *et* G/Z_1 *ont même exposant.*

Ici, $G_3 = \{1\}$ et $Z_2 = G$. Les corollaires 1 et 2 donnent

$$\exp G_2 \leq \exp(G/Z_1) \quad \text{et} \quad \exp(G/Z_1) \leq \exp G_2.$$

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) M. Hall, *Theory of groups*, Macmillan, 1959, p. 150.

(2) W. Burnside, *Theory of groups of finite order*, 2e édition, Dover, p. 97.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Remarques sur la connexion canonique d'une variété de Stiefel.* Note (*), de M. **Daniel Lehmann**, présentée par M. André Lichnerowicz.

D'une nouvelle définition très simple de cette connexion (ou plutôt de la loi de dérivation sur le fibré vectoriel associé), on déduit que les connexions qui en sont image réciproque sont celles qui possèdent une extension vectorielle triviale. Applications (en particulier à la simplification d'un résultat de Sh. Kobayashi).

1. Notations. — Toutes les variétés et applications sont supposées C^∞. On note A_x la fibre en x de tout fibré A. On désignera par :

G un sous-groupe de Lie de $GL(n, \mathbf{R})$ (identifié de façon naturelle à une famille de repères de $\mathbf{R}^n$),

$$H = G \cap [GL(k, \mathbf{R}) \times GL(n-k, \mathbf{R})], \qquad H' = G \cap [GL(k, \mathbf{R}) \times \{1\}],$$
$$H'' = G \cap [\{1\} \times GL(n-k, \mathbf{R})]$$

(avec $0 < k < n$). [En général, $H' \times H'' \subset H$. On supposera ici (¹) que $H' \times H''$ est H tout entier (c'est le cas, par exemple, pour $G = o(n)$ ou $GL(n, \mathbf{R})$).]

$\mathfrak{M}$, l'intersection de l'algèbre de Lie $\underline{G}$ de G avec l'espace des endomorphismes de $\mathbf{R}^n$ qui envoient l'espace engendré par les k premiers vecteurs de la base canonique de $\mathbf{R}^n$ sur celui engendré par les $n-k$ derniers, et inversement (on vérifie aisément : $\underline{G} = \underline{H} \oplus \mathfrak{M}$, $\mathrm{ad}(H)\mathfrak{M} \subset \mathfrak{M}$, $[\mathfrak{M}, \mathfrak{M}] \subset \underline{H}$).

Pour tout fibré vectoriel $F \to W$, somme de Whitney de deux sous-fibrés vectoriels F' et F'', et pour toute loi de dérivation D sur F, on appellera *projection de* D *sur* F' *parallèlement à* F'' la loi de dérivation D' sur F' définie par $D'_X\sigma = p'(D_X\sigma)$, $\forall X$ tangent à W, $\forall \sigma$ section de F' (donc de F) (où p' désigne la projection de F sur F' parallèlement à F'').

Pour toute variété W, $\tilde{E}_n(W)$ désignera le fibré vectoriel trivial $\mathbf{R}^n \times W \to W$.

Pour tout couple (P, P_1) de H'-fibrés principaux, munis respectivement de connexions ω et ω_1, on appellera *morphisme de* (P, ω) *dans* (P_1, ω_1) tout morphisme $P \xrightarrow{\varphi} P_1$ de H'-fibrés principaux tel que $\omega = \omega_1 . \varphi$.

2. Extensions triviales d'un fibré vectoriel, d'une loi de dérivation covariante. — Soit $P \to U$ un H'-fibré principal muni d'une connexion ω, et soit $E \to U$ le fibré vectoriel de fibre type $\mathbf{R}^k$ modelé sur P, muni de la loi de dérivation D associée à ω.

On appellera *n-extension triviale vectorielle de* E (relativement à P et G) un couple (α, N) formé d'une application injective $\alpha : E \to \tilde{E}_n(U)$ réalisant E comme sous-fibré vectoriel de $\tilde{E}_n(U)$, et d'un sous-fibré vectoriel N de $\tilde{E}_n(U)$, tels que :

a. $\tilde{E}_n(U) = \alpha(E) \oplus N$ (somme de Whitney);

b. l'espace $Q = \bigcup_{x \in U} Q_x$ est un H-sous-fibré principal du G-fibré principal trivial $G \times U \to U$ (où Q_x désigne le sous-espace de $G \times \{x\}$ formé des repères (g, x) de $\mathbf{R}^n \times \{x\}$ dont les k premiers vecteurs sont dans $\alpha(E_x)$ et les $n-k$ derniers dans N_x).

D'une n-extension triviale (α, N) de E (relativement à P et G), on dira qu'elle est une *n-extension vectorielle triviale de* D, si l'on suppose, en outre,

c. la loi de dérivation D sur E correspond par α à la projection sur $\alpha(E)$ parallèlement à N de la loi de dérivation canonique à courbure nulle du fibré vectoriel trivial $\tilde{E}_n(U)$.

Si (E_1, D_1) est associé à (P_1, ω_1), et si (α_1, N_1) est une n-extension triviale de D_1 [resp. de E_1], on associe canoniquement à tout morphisme φ de (P, ω) dans (P_1, ω_1) [resp. de P dans P_1] une n-extension triviale (α, N) de D [resp. de E] qui sera appelée *l'image réciproque de* (α_1, N_1) *par* φ.

3. Exemple d'une variété de Stiefel. Rôle universel. — Appelons *grassmannienne* la variété $G_{k,n-k} = G/H$ et *variétés de Stiefel* les variétés $V_k^n = G/H''$ et $V'^n_{n-k} = G/H'$ considérées respectivement comme H' et H''-fibrés principaux au-dessus de la grassmannienne $G_{k,n-k}$.

Soit $E_k^n \to G_{k,n-k}$ [resp. $N_{n-k}^n \to G_{k,n-k}$] le fibré vectoriel de fibre type $\mathbf{R}^k$ [resp. $\mathbf{R}^{n-k}$] modelé sur V_k^n [resp. V'^n_{n-k}]. D'une interprétation géométrique évidente de ces espaces, on déduit le

Lemme 1. — $\tilde{E}_n(G_{k,n-k}) = E_k^n \oplus N_{n-k}^n$ (somme de Whitney).

Soit D_k^n la projection sur E_k^n parallèlement à N_{n-k}^n de la loi dérivation canonique à courbure nulle de $\tilde{E}_n(G_{k,n-k})$. Cette loi de dérivation D_k^n est, en fait, associée à une connexion ω_k^n sur le H'-fibré principal V_k^n, qu'on appellera *la connexion canonique* (2) *de la variété de Stiefel* V_k^n. On aurait pu définir directement ω_k^n comme étant, par exemple, l'unique connexion dont l'image réciproque par le morphisme naturel Ψ de H'-*fibrés principaux*

$$\begin{array}{ccc} G & \xrightarrow{\Psi} & G/H'' \\ \downarrow & & \downarrow \\ G/H' & \longrightarrow & G/H' \times H'' \end{array}$$

soit la connexion canonique ω_0 de l'espace homogène réductif $G \to G/H$ (relativement au supplémentaire $\mathfrak{M} \oplus \underline{H}''$ de $\underline{H}'$ dans $\underline{G}$). Une autre façon de procéder consiste à remarquer que le $H' \times H''$-fibré $G \to G/H' \times H''$ est produit fibré de V_k^n et V'^n_{n-k}, et que, par conséquent, sa connexion canonique d'espace symétrique se décompose de façon unique comme « produit » d'une connexion ω_k^n sur V_k^n et d'une connexion ω'^n_{n-k} sur V'^n_{n-k}.

Notant α_k l'injection naturelle de E_k^n dans $\tilde{E}_n(G_{k,n-k})$, on a clairement le

LEMME 2. — *(α_k, N_{n-k}^n) est une n-extension triviale de D_k^n (relativement à V_k^n et G).*

Soit maintenant (E, D) associé à un H'-fibré principal $P \to U$, muni d'une connexion ω.

THÉORÈME 1. — *L'application — qui, à tout morphisme φ de (P, ω) dans (V_k^n, ω_k^n) [resp. de P dans V_k^n], associe l'image réciproque de (α_k, N_{n-k}^n) par φ — est une « bijection » de l'ensemble des morphismes de (P, ω) dans (V_k^n, ω_k^n) [resp. de P dans V_k^n] sur l'ensemble des n-extensions triviales de D [resp. de E] relatives à P et G.*

4. CAS $E = T(U)$. — Supposons que $\dim U = k$ et que $P \to U$ soit un espace de repères sur U (adaptés à une H'-structure sur U). Soit D la loi de dérivation sur T(U) associée à une H'-connexion ω sur P. Notons π la projection canonique $\tilde{E}_n(U) \to \mathbf{R}^n$.

a. Soit (α, N) une n-extension triviale de D (relativement à P et G). L'application $\pi \circ \alpha : T(U) \to \mathbf{R}^n$ est une 1-forme sur U à valeurs dans $\mathbf{R}^n$. Pour tout point x de U, notons $(p_{\alpha,N})_x$ la projection de $\mathbf{R}^n \simeq \mathbf{R}^n \times \{x\}$ sur $T_x(U) \cong \alpha(T_x(U))$ parallèlement à N_x.

THÉORÈME 2. — *La valeur en x de la torsion $\mathfrak{T}$ de D est donnée par*

$$\mathfrak{T}_x = (p_{\alpha,N})_x \cdot (d(\pi \circ \alpha))_x.$$

b. On appellera *immersion* de U dans $\mathbf{R}^n$ *adaptée à* P un couple (f, N) formé d'une immersion f de U dans $\mathbf{R}^n$ et d'un sous-fibré vectoriel N de $\tilde{E}_n(U)$, tels que (α_f, N) soit une n-extension triviale de T(U) [où α_f est l'injection de T(U) dans $\tilde{E}_n(U)$ vérifiant $\pi \circ \alpha_f = df$]. Par application du théorème 1, on associe de façon naturelle, à une telle immersion adaptée, un morphisme $\varphi : P \to V_k^n$ de H'-fibrés principaux, qu'on appellera *l'application de Gauss* associée à (f, N). Puisque $d(\pi \circ \alpha_f) = 0$, on a le

COROLLAIRE 1. — *L'image réciproque de ω_k^n par l'application de Gauss est une connexion sur P à torsion nulle. En particulier, l'existence d'une immersion adaptée à P implique la nullité du tenseur de structure de P.*

c. En particulier, si $G = o(n)$, P est une structure riemannienne sur U. Un couple (f, N) est adaptée si l'immersion f est une isométrie de U dans l'espace euclidien $\mathbf{R}_n$, et si N_x est le supplémentaire orthogonal de $df(T_x(U))$ dans $\mathbf{R}^n$. De l'unicité de la connexion à torsion nulle sur P (généralisable au cas où H' a un premier prolongement nul) on déduit le

COROLLAIRE 2 (Sh. Kobayashi) [3]. — *L'image réciproque de ω_k^n par l'application de Gauss est la connexion de Levi-Civita de U.*

5. PASSAGE DU LOCAL AU GLOBAL. RAPPORT AVEC LES G-EXTENSIONS PRINCIPALES DE P. — Supposons que tout point x de U possède un voisi-

nage U_x tel qu'il existe un morphisme Φ_x de $(P | U_x, \omega)$ dans (V_k^n, ω_k^n). Il existe alors un morphisme de (P, ω) dans $(V_k^{n'}, \omega_k^{n'})$.

1° Avec $n' = n$, lorsque (P, ω) est analytique, lorsque les Φ_x peuvent être choisis analytiques, et lorsque le G-fibré principal $\tilde{P} \to U$ obtenu à partir de P par extension du groupe structural est trivial [*cf.* (6)].

2° Avec $n' = (p+1)n$, lorsque $\dim U \leqq p$ et $G = o(n')$ [Narasimhan et Ramanan (5)].

Les résultats de (6) se généralisent à l'aide du

Lemme 3. — *$\forall y \in G_{k,n-k}$, il existe un voisinage W_y de y dans $G_{k,n-k}$ et un morphisme analytique S_y de $(V_k^n | W_y, \omega_k^n)$ dans (P_0, ω_0) [où P_0 désigne l'espace homogène réductif $G \to G/H'$ muni de sa connexion canonique ω_0] tel que $\Psi \circ S_y$ soit l'identité de $V_k^n | W_y$ dans V_k^n.*

6. Théorèmes d'existence dans le cas $G = o(n)$. — Supposons $\dim U \leqq p$. Quelle que soit ω sur le $o(k)$-fibré principal $P \to U$, Narasimhan et Ramanan (5) ont montré l'existence de morphismes locaux Φ_x de (P, ω) dans (V_k^n, ω_k^n) pour $n \geqq 2k^3(2p+1)$. Si (E, D) est associé à (P, ω), on en déduit l'existence locale d'une n-extension triviale de D pour $n \geqq 2k^3(2p+1)$.

Inversement, on peut quelquefois améliorer le résultat de Narasimhan et Ramanan en montrant *a priori* l'existence locale d'une n-extension triviale de D, avec $n < 2k(2p+1)$. C'est le cas, par exemple,

— si $k = p = 2$, avec $n = 3\,[3 < 180 = 2k^3(2p+1)]$;

— si P est l'espace des repères orthonormés d'une variété riemannienne U de dimension k, et si ω est la connexion de Levi-Civita, on déduit d'un résultat de Jeannet et É. Cartan (7) qu'on peut prendre

$$n = \frac{k(k+1)}{2} \quad (n < 2k^3(2k+1)).$$

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) On peut s'affranchir de cette hypothèse en considérant les groupes K′ et K″, images de H par les projections q' et q'' de $GL(k,R) \times GL(n-k,R)$ sur $GL(k,R)$ et $GL(n-k, R)$. La variété de Stiefel $G/H'' \to G/H$ est maintenant un K′ fibré principal, et l'étude porte alors sur les fibrés principaux $P \to U$ de groupe structural K′.

(2) Dans le cas $G = o(n)$, ce sont les connexions définies en (2), (3) et (4).

(3) Sh. Kobayashi, *Nagaya Math. J.*, 10, 1956, p. 15.

(4) Takizawa, Kyoto, séries A, Math., 30, n° 2, 1957, p. 105.

(5) Narasimhan et Ramanan, *Amer. J. Math.*, 83, 1951, p. 563.

(6) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4903.

(7) É. Cartan, *Ann. Soc. pol. Math.*, 6, 1927, p. 1.

(*Département de Mathématiques*
de la Faculté des Sciences d'Alger, Algérie.)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Une méthode pour le calcul des valeurs propres des matrices non symétriques.* Note (*) de M. **Heinz Rutishauser**, présentée par M. Jean Leray.

On peut démontrer que l'algorithme suivant (décrit en 1, 2, 3, 4 ci-dessous) transforme une matrice carrée A quelconque par itération en une matrice normale, c'est-à-dire qu'après un nombre suffisant d'itérations la norme de la commutatrice $C = AA^T - A^T A$ devient arbitrairement petite.

1. Pour un certain pas de l'itération, avec indices p, q, on calcule les éléments c_{pp}, c_{pq}, c_{qq} de $C = AA^T - A^T A$, où A est la matrice actuelle (pour le premier pas : la matrice donnée). On calcule l'angle $\theta (\theta \leq \pi/4)$ tel qu'une rotation de Jacobi dans le plan (p, q), d'angle θ, appliquée à la matrice symétrique C, annule l'élément c_{pq}.

2. On calcule seulement les éléments c'_{pp} et c'_{qq} de la transformée C′ de C, mais on calcule la transformée complète A′ de A par la même rotation de Jacobi.

3. On observe lequel des éléments c'_{pp} et c'_{qq} est le plus grand en valeur absolue; si c'est c'_{rr}, on multiplie la $r^{\text{ième}}$ colonne de A′ et l'on divise la $r^{\text{ième}}$ ligne de A′ par un même nombre x, choisi de façon que la somme des carrés des éléments de la nouvelle matrice A″ soit minimale. La matrice A″ est alors la matrice actuelle pour le pas suivant.

4. Pour chaque pas de l'itération on exécute 1, 2, 3 ci-dessus, et l'on choisit, pour les pas d'itération successifs, les paires (p, q) dans l'ordre $(1, 2)$, $(1, 3)$, ..., $(1, n)$, $(2, 3)$, ..., $(2, n)$, $(3, 4)$, ..., $(n-1, n)$; puis on recommence avec $(1, 2)$, etc. On termine l'itération lorsque la norme de C est suffisamment petite.

La matrice (approximativement) normale obtenue par le processus ci-dessus peut être traitée avec les méthodes connues pour calculer les valeurs propres des matrices normales.

Par la même méthode, on peut aussi déterminer les vecteurs propres; mais pour un diviseur élémentaire non linéaire, le vecteur propre est donné plusieurs fois, tandis qu'on n'obtient pas les vecteurs principaux.

(*) Séance du 11 mai 1964.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Loi-limite jointe d'un quantile et de la moyenne d'un échantillon.* Note (*) de M. **Alex Rosengard**, présentée par M. Paul Lévy.

On montre, que lorsque la variance existe, la loi jointe de la moyenne et d'un quantile a pour limite une loi normale à deux dimensions dont on donne l'expression.

On utilise dans la suite les abréviations suivantes : v. a. pour variable aléatoire, f. r. pour fonction de répartition, f. c. pour fonction caractéristique.

L'étude de la liaison limite entre la moyenne et le quantile expérimental a été entreprise pour la première fois par F. Bastenaire ([1]). L'étude a été faite au moyen du coefficient de corrélation, dont l'auteur donne une borne supérieure. Nous allons montrer dans cette Note que la loi-limite entre la moyenne et le quantile est une loi de Laplace-Gauss à deux dimensions, dont le coefficient de corrélation est égal à la borne supérieure annoncée par F. Bastenaire.

Soit $F(x)$ la f. r. de la variable parente. Nous supposons que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, dF(x) < \infty.$$

Afin d'alléger l'exposé, nous prendrons, ce qui ne diminue en rien la généralité,

$$\int x\, dF(x) = 0, \qquad \int x^2\, dF(x) = 1.$$

Nous supposons également que $F(x)$ admet une densité de probabilité $f(x)$ dérivable. Le quantile théorique est η_k, défini par $F(\eta_k) = k$ et l'on suppose $f(\eta_k) \neq 0$.

Soit $X_1, \ldots, X_r, \ldots, X_n$ l'échantillon ordonné. Le quantile expérimental d'ordre k est la v. a. X_r, où r est défini par les inégalités

$$\frac{r}{n} \leq k < \frac{r+1}{n} \qquad (0 < k < 1).$$

On désignera par :

$\Phi(s, x_r)$ la f. r. de la somme $S_n = X_1 + \ldots + X_n$ et du quantile X_r.

$\Phi(s; x_r)$ la f. r. de la somme S_n liée par $X_r = x_r$.

On sait que, conditionnellement à $X_r = x_r$, les v. a. $X_1, \ldots, X_{r-1}$ sont indépendantes dans leur ensemble des v. a. $X_{r+1}, \ldots, X_n$, chacun des groupes pouvant alors être considéré comme issu de la loi de f. r. $F(x)$ tronquée en x_r, respectivement supérieurement et inférieurement [*voir*, par exemple ([1]), p. 119]. Comme il est possible d'écrire, conditionnellement à $X_r = x_r$,

$$S_n = X_1 + \ldots + X_{r-1} + x_r + X_{r+1} + \ldots + X_n.$$

On voit que la f. c. de S_n liée par $X_r = x_r$, soit $\varphi_s(t; x_r)$, s'écrit

$$\varphi_s(t; x_r) = e^{itx_r}\left(\int_{-\infty}^{x_r} e^{itx}\frac{dF}{F(x_r)}\right)^{r-1}\left(\int_{x_r}^{+\infty} e^{itx}\frac{dF}{1-F(x_r)}\right)^{n-r}.$$

Dans une première étape nous cherchons la loi-limite de

$$\Phi(\alpha_n(x_r)\, s + \beta_n(x_r);\, x_r),$$

où $\alpha_n(x_r) > 0$ et $\beta_n(x_r)$ désignent deux suites dépendant de x_r. Ceci revient à étudier :

$$\lim_{n \to \infty} \varphi_s\left(\frac{t}{\alpha_n};\, x_r\right)\exp\left(-i\frac{\beta_n t}{\alpha_n}\right).$$

On voit sans difficulté que cette limite est $\exp(-t^2/2)$ si l'on prend

$$\alpha_n^2(x_r) = n\left\{k\left[\int_{-\infty}^{x_r} x^2\frac{dF}{F(x_r)} - \left(\int_{-\infty}^{x_r} x\frac{dF}{F(x_r)}\right)^2\right]\right.$$
$$\left. + (1-k)\left[\int_{x_r}^{+\infty} x^2\frac{dF}{1-F(x_r)} - \left(\int_{x_r}^{+\infty} x\frac{dF}{1-F(x_r)}\right)^2\right]\right\},$$
$$\beta_n(x_r) = n\left[k\int_{-\infty}^{x_r} x\frac{dF}{F(x_r)} + (1-k)\int_{x_r}^{+\infty} x\frac{dF}{1-F(x_r)}\right]$$

à condition de supposer que x_r et t sont finis.

Il en résulte que $\Phi(\alpha_n s + \beta_n;\, x_r)$ converge vers une loi de Laplace-Gauss et que cette convergence est uniforme pour $|x_r| \leq A$, où A est donné. Ainsi :

$$\Phi(s;\, x_r) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\frac{s-\beta_r(x_r)}{\alpha_n(x_r)}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2}\right)d\theta \underset{u}{\to} 0 \qquad (|x_r| \leq A).$$

Comme, de fait, nous cherchons à étudier la loi-limite de

$$\Phi_n(s,\, x_r) = \int_{-\infty}^{x_r} \Phi_n(s;\, u)\, d\Phi_n(+\infty,\, u),$$

il est facile de voir qu'il sera équivalent (si l'on prend $|A| > \eta_k$, et si l'on remarque que X_r tend en probabilité vers η_k) de chercher la limite de

$$\int_{-A}^{x_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\int_{-\infty}^{\frac{s-\beta_n(u)}{\alpha_n(u)}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2}\right)d\theta\right)d\Phi_n(+\infty,\, u).$$

Mais, d'autre part, les lois marginales de S_n et X_r, quand elles sont convenablement normées, soit :

$$\Phi_n(\sqrt{n}\,\xi,\, +\infty),$$
$$\Phi_n\left(+\infty,\, \frac{1}{f(\eta_k)}\sqrt{\frac{k(1-k)}{n}}\,\eta + \eta_k\right)$$

admettent comme loi-limite, du fait des hypothèses faites au début de la Note, la loi de Laplace-Gauss de moyenne o, et d'écart-type 1 [*voir*, par exemple [2]]. On est ainsi amené à étudier :

$$\lim_{n \to \infty} \int_{-A}^{\frac{1}{f(\eta_k)}\sqrt{\frac{k(1-k)}{n}}\,\eta + \eta_k} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\int_{-\infty}^{\frac{\sqrt{n}\,\xi - \beta_n(u)}{\alpha_n(u)}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2}\right) d\theta \right) d\Phi_n(+\infty, u).$$

En effectuant dans cette intégrale le changement de variable

$$u = \frac{1}{f(\eta_k)} \sqrt{\frac{k(1-k)}{n}}\, v + \eta_k,$$

$$\theta = \sqrt{n}\,\frac{t - b_n(v)}{a_n(v)}$$

[où l'on pose $\alpha_n(u) = a_n(v)$, $\beta_n(u) = \beta_n(v)$] et en utilisant les expressions données de $\alpha_n(u)$ et $\beta_n(u)$, on aboutit à la limite suivante :

$$\frac{1}{2\pi\sqrt{1-\rho^2}} \int_{-\infty}^{v=\eta} \int_{-\infty}^{t=\xi} \exp\left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)} (v^2 - 2\rho v t + t^2) \right] dv\, dt,$$

où

$$\rho = \int_{\eta_k}^{+\infty} \frac{x\, dF}{\sqrt{k(1-k)}}.$$

C'est bien le résultat annoncé.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) F. Bastenaire, *Étude statistique et physique des résistances et endurances à la fatigue*, *Thèse*, Paris, 1960.

(2) H. Cramér, *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton, Univ. Press.

(3, *rue Marié-Davy, Paris*, 14e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'estimation d'une fonction numérique positive à partir d'un échantillon de points pris au hasard dans le domaine compris entre son graphe et son intervalle de définition.* Note (*) de M. **Jean Geffroy**, présentée par M. Paul Lévy.

Étude, du point de vue de la convergence uniforme, de l'efficacité d'un procédé pour construire une estimation f_n de la fonction inconnue f, et détermination, sous diverses hypothèses, de la loi limite de l'écart maximal entre f_n et f.

Étant donnée une fonction $f : [0, 1] \to \mathbf{R}$ continue et strictement positive, considérons le domaine

$$D = \{ (x, y) \mid 0 \leq x \leq 1,\ 0 \leq y \leq f(x) \}.$$

Le problème que nous envisageons ici est d'estimer f en partant d'un échantillon $(X_i, Y_i)_{1 \leq i \leq n}$ de points choisis au hasard dans D suivant une loi absolument continue de densité $\varphi(x, y)$.

Pour cela, choisissons un entier positif k et partageons D en k sous-domaines $D_{kr} (r = 1, 2, \ldots, k)$ par des parallèles à Oy équidistantes. Appelons $\mathcal{J}_{nr}$ l'ensemble des indices des points de l'échantillon qui appartiennent à D_{kr}, et posons

$$U_{nr} = \sup_{i \in \mathcal{J}_{nr}} \{ Y_i \} \quad \text{si} \quad \mathcal{J}_{nr} \neq \emptyset,$$
$$U_{nr} = 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{J}_{nr} = \emptyset.$$

Nous proposons de prendre comme estimation de f la fonction f_n définie par les relations

$$f_n(x) = U_{nr} \quad \text{pour} \quad x \in \left[\frac{r-1}{k}, \frac{r}{k} \right[\qquad (r = 1, 2, \ldots, k),$$
$$f_n(1) = U_{nk}.$$

Nous adoptons, comme distance entre f et f_n, la métrique de la convergence uniforme sur $[0, 1]$:

$$d(f, f_n) = \sup_{0 \leq x \leq 1} | f(x) - f_n(x) |.$$

Il s'agit en premier lieu d'examiner comment l'entier k doit être choisi en fonction de n afin que notre estimation soit efficace. Deux conditions sont nécessaires *a priori* :

a. Il faut que la largeur $1/k$ des bandes D_{kr} tende vers zéro avec $1/n$, c'est-à-dire que k croisse indéfiniment avec n;

b. Il faut que $k \leq n$, sans quoi on aurait $\mathcal{J}_{nr} = \emptyset$ pour une valeur de r au moins, et ainsi :

$$d(f, f_n) \geq \inf_{0 \leq x \leq 1} [f(x)].$$

Dans la suite de cette Note, nous supposerons implicitement ces deux conditions satisfaites.

Nous avons démontré les propriétés suivantes :

THÉORÈME 1. — *S'il existe deux constantes positives* A *et* B *telles que*

$$A \leq \varphi(x, y) \leq B \quad [\forall (x, y) \in D],$$

la condition $k(n) = o(n/\text{Log}\, n)$ *est nécessaire et suffisante pour que* f_n *converge uniformément vers* f *en probabilité.*

De plus, lorsque f_n *converge uniformément vers* f *en probabilité, cette convergence est presque complète* (*donc* a fortiori, *presque sûre*).

Loi limite de $d(f, f_n)$. — Nos résultats sur la recherche de cette loi limite peuvent se résumer ainsi :

THÉORÈME 2. — *Supposons que* f *et* φ *soient respectivement lipschitziennes d'ordre* γ *et* δ, *et qu'il existe deux constantes positives* A *et* B *telles que*

$$A \leq \varphi(x, y) \leq B \quad [\forall (x, y) \in D].$$

Posons

$$c = \inf_{0 \leq x \leq 1} \varphi[x, f(x)]$$

et considérons la suite β_n *définie par l'équation*

$$\int_0^1 \exp\left\{ \text{Log}\, k - \frac{n}{k} \varphi[x, f(x)]\, \beta_n \right\} dx = 1.$$

Si la fonction $k(n)$ *vérifie les deux conditions*

$$k(n) = o\left[\frac{n}{(\text{Log}\, n)^{1+\frac{1}{\delta}}} \right] \quad \text{et} \quad n^{\frac{1}{1+\gamma}} = o(k),$$

la variable aléatoire $(n/k)[d(f, f_n) - \beta_n]$ *admet pour loi limite la loi de Gumbel dont la fonction de répartition est*

$$\Phi(z) = \exp(-e^{-cz}).$$

Cas particulier. — Si $\varphi(x, y)$ a une valeur constante c dans D, elle est lipschitzienne d'ordre infini et la première condition sur $k(n)$ se réduit à

$$k(n) = o\left(\frac{n}{\text{Log}\, n} \right).$$

De plus, on a alors

$$\beta_n = \frac{k\, \text{Log}\, k}{cn}.$$

Un résultat auxiliaire. — De la démonstration du théorème 2, on peut dégager le résultat suivant, utile en d'autres circonstances :

LEMME. — *Soit* E_{nr} *une suite double d'événements aléatoires définie pour tout n entier positif et pour* $1 \leq r \leq k(n)$, *où* $k(n)$ *est une fonction à valeurs entières qui croît indéfiniment avec n.*

Supposons que la suite E_{nr} vérifie les conditions suivantes :

1° Pour toute valeur de n et pour tout système $(r_1, r_2, \ldots, r_\nu)$ tel que

$$1 \leq r_1 < r_2 < \ldots < r_\nu \leq k(n),$$

le nombre $\varepsilon_{nr_1 \ldots r_\nu}$ défini par l'équation

$$P\left(\bigcap_{i=1}^{\nu} E_{nr_i}\right) = \left[\prod_{i=1}^{\nu} P(E_{nr_i})\right](1 - \varepsilon_{nr_1 \ldots r_\nu})$$

vérifie les inégalités

$$0 \leq \varepsilon_{nr_1 \ldots r_\nu} \leq \varepsilon(n),$$

où $\varepsilon(n)$ est une fonction qui tend vers zéro avec $1/n$.

2° $\max\limits_{1 \leq r \leq k} P(E_{nr}) \to 0$ avec $1/n$.

3° $\lim\limits_{n \to \infty} \sum_{r=1}^{k} P(E_{nr}) = \theta,$

où θ est un nombre positif donné.

On a alors la relation

$$\lim_{n \to \infty} P\left(\bigcup_{r=1}^{k} E_{nr}\right) = 1 - e^{-\theta}.$$

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(76, *rue Jean Texier, immeuble Dieppe, B.* 25, *Rouen.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Marches aléatoires récurrentes sur* R^p.
Note (*) de MM. **Jean Bretagnolle** et **Didier Dacunha-Castelle**, présentée par M. Paul Lévy.

Soit une marche aléatoire $S_n = \sum_1^n Y_k$, où $\mathcal{L}$ loi des Y_k a une partie absolument continue non nulle. Alors $U_x = \sum_{k=1}^{\infty} F_x^{\star k} - F^{\star k}$ définit une mesure. $F^{\star k}$ désignant la $n^{\text{ième}}$ puissance de convolution de la mesure F définie par la fonction de répartition associée à $\mathcal{L}$. F_x désignera la translatée de F, de x; $F^{\star 0} = \delta$.

Soit une suite de variables aléatoires indépendantes Y_k de même loi $\mathcal{L}$, à valeurs dans R^p, $p = 1, 2, \ldots$; $S_n = \sum_1^n Y_k$ est supposée récurrente. $\mathcal{L}$ est supposée avoir une partie absolument continue non nulle. Les résultats suivants démontrent pour R^p certains résultats de Spitzer [1] sur Z^p.

THÉORÈME. — $U_x = \sum_1^{\infty} F_x^{\star n} - F^{\star n}$ *définit une mesure sur* R^p, $p \geq 2$ *et l'on a* $\lim (U_{x+y} - U_x) = 0$ ($|x| \to \infty$) (les limites de mesures seront toujours entendues au sens faible).

Si $p = 1$, *si* $\mathcal{L}$ *est symétrique, ou si* $\mathcal{L} \in \mathcal{D}(\alpha)$ [2], U_x *définit une mesure sur* R, *et l'on a*

$$\lim U_{x+y} - U_x = \pm y \sigma^{-2} \lambda \, (x \to \pm \infty) \qquad \text{où} \quad \sigma^2 = \int x^2 \, dF \leq \infty$$

et λ *est la mesure de Lebesgue.*

On peut choisir $m > 0$ et γ, $0 < \gamma < 1$, $A \subset R$ tels que

$$\frac{dF}{dx}(x) < m, \quad x \in A \qquad \text{et} \qquad \int_A \left(\frac{dF}{dx}\right)^2 dx = \gamma.$$

Soit F_a la mesure absolument continue portée par A ainsi définie. Posons

$$F = F_a + F_b; \qquad F^{\star n} = F_a^{(n)} + F_b^{\star n};$$

avec $[F_b^{\star n}] \leq \rho^n$, $[F_b] = \rho < 1$;

$$\varphi_\alpha^\beta(t) = \int e^{itx} dF_\alpha^\beta(x), \qquad \|f\|_{L^p, W} = \left(\int_W |f|^p\right)^{\frac{1}{p}}, \qquad r(W) = \sup_W |\varphi(t)|.$$

On a $\|\varphi_a\|_{L^2} = \gamma$; on a

$$\varphi_a^{(n)} = \varphi \, \varphi_a^{(n-1)} + \varphi_a \varphi_b^{n-1}.$$

On a

$$u_n = \|\varphi_a\|_{L^2, W} \leq u_{n-1} r(W) + \gamma \rho^{n-1} \leq n \rho_1^n, \qquad \text{avec} \quad \rho_1 = \max(\gamma, \rho, r(W)).$$

Soit V une boule de centre O, $W = V^c$. On choisit V tel que $\text{Re}\, \varphi(t) > \rho$ sur V, f désigne une fonction à support compact, continue,

$$2\pi \hat{f}(t) = \int f(x) \, e^{itx} \, dx$$

On a

$$\sum_1^n \int f(y)\, d(\mathrm{F}_x^{\star k}(y) - \mathrm{F}^{\star k}(y)) = \mathrm{A}_x^n + \mathrm{B}_x^n;$$

$$\mathrm{A}_x^n = \sum_1^n f(y)\, d(\mathrm{F}_{x,b}^{\star k}(y) - \mathrm{F}_b^{\star k}(y)),$$

d'où

$$\mathrm{A}_x^n \leqq 2\, \|f\|_{\mathrm{L}^\infty} \sum_1^n \rho^k,$$

donc $\lim\limits_n \mathrm{A}_x^n$ existe.

Comme $\sum\limits_{k=1}^{\infty} [\mathrm{F}_{x,b}^{\star b}] < \infty$ et que f est à support compact, on a

$$\lim_{|x| \to \infty} \lim_{n \to \infty} \mathrm{A}_x^n = 0,$$

soit

(1) $$\lim_{x \to \infty} \lim_{n \to \infty} (\mathrm{A}_{x+y}^n - \mathrm{A}_x^n) = 0.$$

Posons

$$\mathrm{B}_x^n = \mathrm{C}_x^n + \mathrm{D}_x^n; \qquad \mathrm{C}_x^n = \sum_1^n c_k(x); \qquad \mathrm{D}_x^n = \sum_1^n d_k(x);$$

$$c_k(x) = \int_{\mathrm{W}} \varphi_a^{(k)}(-t)\, \hat{f}(t)\, (e^{+itx} - 1)\, dt, \qquad d_k(x) = \int_{\mathrm{V}} \varphi_a^{(k)}(t)\, \hat{f}(-t)\, (e^{itx} - 1)\, dt,$$

formules valables, car $\varphi_n^2 \in \mathrm{L}_1$. On a donc

$$|c_k| < \|f\|_{\mathrm{L}^1, \mathrm{W}}\, u_k,$$

donc $\lim \mathrm{C}_x^n$ existe et l'on a

$$\lim_x \lim_n (\mathrm{C}_{x+y}^n - \mathrm{C}_x^n) = 0,$$

d'après le lemme de Reiman-Lebesgue (que nous noterons R. L.);

$$d_k = \int_{\mathrm{V}} (\alpha_k(t) - \beta_k(t) - \gamma_k(t))\, dt,$$

avec

$$\alpha_k(t) = \mathrm{Re}\hat{f}(-t)\, \mathrm{Re}\varphi_a^{(k)}(t)\, (1 - \cos tx),$$
$$\beta_k(t) = \mathrm{Re}\hat{f}(-t)\, \mathrm{Im}\varphi_a^{(k)}(t)\, \sin tx,$$
$$\gamma_k(t) = \mathrm{Im}\hat{f}(-t)\, [\sin tx\, \mathrm{Re}\varphi_a^{(k)}(t) + (1 - \cos tx)\, \mathrm{Im}\varphi_a^{(k)}(t)];$$

$f(x)$ étant réelle, on a $\hat{f}(t) < \mathrm{C}_1 |t|$ sur V; $\varphi(t)$ étant une fonction caractéristique, on a $|1 - \varphi(t)| < \mathrm{C}_2 t^2$ sur V (en réduisant au besoin le rayon de V). De $[\varphi_b^n(t)] < \rho^n$ on tire

(2) $$\mathrm{Re}\,\varphi_a^{(k)}(t) \leqq \mathrm{Re}\,\varphi^k(t) + \rho^k \leqq |\varphi(t)|^k + \rho^k,$$

(2′) $$\mathrm{Im}\,\varphi_a^{(k)}(t) \leqq \mathrm{Im}\,\varphi^k(t) + \rho^k$$

et l'on a la relation

(3) $$|\mathrm{Im}\,\varphi^k(t)| \leqq k\, |\mathrm{Im}\,\varphi(t)|.|\varphi(t)|^{k-1}.$$

On a donc

$$\sum_1^\infty |\gamma_k| \leqq |\sin tx| C_1 |t| . |1-\varphi(t)|^{-1} + 2C_1C_2(1-\cos tx)|t|.|I(t)|.|1-\varphi(t)|^{-2} + o(1),$$

d'où

$$\sum \int_V |\gamma_k(t)|\, dt < \infty.$$

Par (R. L.), on a

$$(1') \qquad \lim_{|x| \to \infty} \sum_1^\infty \int_V \gamma_k((x+y),\, t) - \gamma_k(x,\, t)\, dt = 0.$$

Lemme 1. — *Si* $p=2$, *ou si* $p=1$, $F \in \mathcal{D}(\alpha)$ [2], *on a*

$$\int_V \frac{|t|.|\mathrm{Im}\,\varphi(t)|}{|1-\varphi(t)|^2}\, dt < \infty.$$

Pour $p=1$, $\sigma^2 < \infty$, la démonstration est connue [3].

Pour $p=2$, le lemme est trivial. Nous donnerons ailleurs la démonstration du lemme pour $F \in \mathcal{D}(\alpha)$.

On a

$$|\beta_k(t)| \leqq |\sin tx|.|\hat{f}(t)|\, k\, |\varphi(t)|^{k-1} |\mathrm{Im}\,\varphi(t)|\, dt + C_3\rho^k;$$

d'après le lemme 1, $\sum_{k=1}^\infty \int_V |\varphi_k(t)|\, dt < \infty$ et par (R. L.), on a

$$(1'') \qquad \lim_{|x| \to \infty} \sum_{k=1}^\infty \int_V (\beta_k(x+y,\, t) - \beta_k(x,\, t))\, dt = 0.$$

Enfin

$$\int_V |a_k(t)|\, dt \leqq \int_V (1-\cos tx)\, |\varphi(t)|^k |\hat{f}(t)|\, dt + C_4\rho^k,$$

donc

$$\sum_1^\infty \int_V |a_k(t)|\, dt < \infty.$$

Donc la limite de $A_x^n + B_x^n$ existe. Soit $\int f(y)\, U_x(dy)$ cette limite. Soit $f_m(x)$ une suite de fonctions continues à support compact tendant vers zéro pour la topologie de la convergence uniforme; les majorations faites montrent que

$$\int f_m(y)\, U_x(dy) \to 0 \qquad (m \to \infty).$$

Donc $U_x(dy)$ est une mesure sur R^p.

Remarques. — 1. La démonstration montre que la série de terme général

$$\int f(y)\, d(F_x^{\star n} - F^{\star n})$$

converge absolument.

2. Sous la condition (C), $\lim_{|t|\to\infty} |\varphi(t)| < 1$, on peut montrer que $\lim_n A_x^n + B_x^n$ existe, si f est lipschitzienne ou étagée.

Posons $V_x^y = U_{x+y} - U_x$. Si V_y^x a une limite faible V^y, cette limite est proportionnelle à la mesure de Lebesgue. En effet,

$$V_x^y \star F - V_x^y = S_{x+y} - S_x, \quad \text{d'où} \quad V^y \star F - V^y = 0$$

et le lemme de Choquet-Deny montre que $V = C\lambda$. Mais nous allons calculer directement la limite de V_x^y.

D'après ce qui précède, il suffit de montrer que

$$\lim_{x\to\pm\infty} \operatorname{Re} \int_V (e^{it(x+y)} - e^{itx})\,(1-\varphi(t))^{+1}\,dt \quad \text{existe}$$

D'après (1″) et (R. L.), il suffit de montrer que

$$\lim_{x\pm\infty} \int_V (\cos t(x+y) - \cos tx)\operatorname{Re}\hat{f}(t)\,(1-\operatorname{Re}\varphi(t))\,|1-\varphi(t)|^{-2}\,dt \quad \text{existe}$$

Si $p \geq 2$, cela résulte de (R. L.). Soit $p=1$.

Posant $\hat{f}_1(t) = \operatorname{Re}\hat{f}(t) - \hat{f}(0)$.

Soit

$$G(t) = 2\sin\frac{y}{2}t\,(1-\operatorname{Re}\varphi(t))\,|1-\varphi(t)|^{-2}t, \qquad G_1(t) = G(t) - G(0);$$

$$\lim_{x\to\pm\infty} \int_V \frac{G(t)}{t}\hat{f}_1(t)\sin\left(x+\frac{y}{2}\right)t\,dt = 0 \quad \text{d'après (R. L.)}.$$

Au voisinage de 0, on a $G(t) = G(0) + C_3 t + o(t)$, d'où

$$\lim_{x\to\pm\infty} \int_V \frac{G_1(t)}{t}\hat{f}(0)\sin\left(\left(x+\frac{y}{2}\right)t\right)dt = 0 \quad \text{d'après (R. L.)}.$$

Enfin

$$\lim_{x\to\pm\infty} G(0)\hat{f}(0)\int_V t^{-1}\sin\left(\left(x+\frac{y}{2}\right)t\right)dt = G(0)\hat{f}(0)\int_{\pm\infty}^{\mp\infty}\frac{\sin u}{u}\,du,$$

d'où le théorème, puisque

$$G(0) = \sigma^{-2}y; \qquad \hat{f}(0) = \frac{1}{2\pi}\int f(x)\,dx.$$

Remarque. — La suite (infinie p. s.) des visites de S_n dans un intervalle I (ou dans tout borélien de mesures strictement positive et finie) est équirépartie p. s. Si $D_n(\omega)$ est la discrépance de la suite $S_{\tau_n(\omega)}(\omega)$ des visites de S_n dans I, le théorème signifie que $\lim_n ED_n < \infty$.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) Spitzer, *Principles of Random Walk*, Van Nostrand, chap. III.

(2) Bretagnolle et Dacunha-Castelle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1910.

(3) Rosen, *Arkiv*, 1962.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une généralisation d'un théorème de Tulcea.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Raoult**, présentée par M. Paul Lévy.

1. Le résultat suivant a été démontré par Tulcea [*voir* (1) et (4)] : Soit $((\Omega_n, \mathcal{F}_n))_{n\in\mathbf{N}}$ une suite d'espaces mesurables.

Quel que soit n, on note $\mathcal{B}_n$ la tribu de $\prod_{n\in\mathbf{N}} \Omega_n$ formée des cylindres dont la base est mesurable dans l'espace mesurable $\left(\prod_{i=1}^{n} \Omega_i, \bigotimes_{i=}^{n} \mathcal{F}_i\right)$.

On note $\mathcal{B}_\infty$ la tribu engendrée par $\bigcup_{n\in\mathbf{N}} \mathcal{B}_n$.

Soit, sur chaque tribu $\mathcal{B}_n$, une mesure de probabilité P_n; on suppose que, quel que soit n,

— P_n est la restriction de P_{n+1} à $\mathcal{B}_n$;

— il existe sur l'espace de probabilité $\left(\prod_{n\in\mathbf{N}} \Omega_n, \mathcal{B}_{n+1}, P_{n+1}\right)$ une probabilité $\mathcal{B}_n$-conditionnelle régulière.

Alors il existe sur $\mathcal{B}_\infty$ une probabilité P prolongeant les probabilités P_n.

2. Le but de la présente Note est de généraliser ce résultat au cas suivant :

Définition. — Soit T un ensemble totalement ordonné sans élément maximal. On appelle *Espace produit généralisé* indexé par T tout quadruple

$$(A, (\mathcal{A}_t)_{t\in T}, (\mathcal{B}_t)_{t\in T}, (P_t)_{t\in T})$$

tel que :

A. $(\mathcal{A}_t)_{t\in T}$ est une famille croissante de partitions de A [quels que soient t et a appartenant à A, on note $A_t(a)$ la partie de A appartenant à $\mathcal{A}_t$ et contenant a].

B. $(\mathcal{B}_t)_{t\in T}$ est une famille croissante de tribus sur A $\left(\text{on note } \mathcal{B}_\infty \text{ la tribu engendrée par } \bigcup_{n\in\mathbf{N}} \mathcal{B}_n\right)$.

C. Quel que soit t, P_t est une probabilité sur $\mathcal{B}_t$ et, quel que soit u supérieur à t, P_t est la restriction de P_u à $\mathcal{B}_t$ $\left(\text{on notera P l'application de } \bigcup_{t\in T} \mathcal{B}_t \text{ dans } [0, 1] \text{ prolongeant toutes les applications } P_t\right)$.

D. Quel que soit t et quel que soit u supérieur à t, il existe sur l'espace de probabilité $(A, \mathcal{B}_u, P)$ une version de la probabilité $\mathcal{B}_t$-conditionnelle, notée P_u^t, qui soit :

a. régulière;

b. telle que, quel que soit a appartenant à A, la probabilité $P_u^t(a)$ soit pseudo-portée par $A_t(a)$, c'est-à-dire telle que la probabilité extérieure associée à $P_u^t(a)$ soit portée par $A_t(a)$ [on peut alors définir sur la tribu induite par $\mathcal{B}_u$ sur $A_t(a)$ une probabilité, notée $\overline{P}_u^t(a)$, telle que, quel que soit B appartenant à $\mathcal{B}_u$,

$$P_u^t(a, B) = \overline{P}_u^t[a, B \cap A_t(a)].$$

E. Quel que soit t, $\mathcal{A}_t$ est plus fine que la partition engendrée par la sous-tribu de $\mathcal{B}_t$, notée $\mathcal{B}_t^P$, engendrée par

$$\{\{a : P_u^t(a, B) < r\} : r \in \mathbf{Q},\ u > t,\ B \in \mathcal{B}_u\}$$

[$\mathcal{B}_t^P$ est la plus petite tribu par rapport à laquelle toutes les applications

$$a \to P_u^t(a, B)$$

soient mesurables].

F. Quelle que soit la suite $(t_n)_{n\in\mathbf{N}}$ d'éléments de T croissante, non bornée, toute suite décroissante $(A_n^0)_{n\in\mathbf{N}}$ de parties de A telle que, quel que soit n, A_n^0 appartienne à $\mathcal{A}_{t_n}$, vérifie

$$\bigcap_{n\in\mathbf{N}} A_n^0 \neq \emptyset.$$

3. Exemples. — *a.* Cas étudié par Tulcea (on reprend les notations du 1°); dans ce cas :

$$T = \mathbf{N}, \qquad A = \prod_{n\in\mathbf{N}} \Omega_n,$$

$\mathcal{A}_n$ est l'ensemble des cylindres à base ponctuelle dans $\prod_{i=1}^{n} \Omega_i$;

$\mathcal{B}_n$ est l'ensemble des cylindres à base mesurable dans $\left(\prod_{i=1}^{n} \Omega_i, \bigotimes_{i=1}^{n} \mathcal{F}_i\right)$.

L'hypothèse D(a) entraîne l'hypothèse D(b). On sait en effet que, si l'on note Q^n une probabilité $\mathcal{B}_n$-conditionnelle régulière définie sur l'espace de probabilité $\left(\prod_{n\in\mathbf{N}} \Omega_n, \mathcal{B}_{n+1}, P_{n+1}\right)$ et $\overline{Q}^n$ la probabilité engendrée par Q^n sur la tribu des cylindres dont la base est mesurable dans $(\Omega_{n+1}, \mathcal{F}_{n+1})$, alors, quel que soit B_{n+1} appartenant à $\mathcal{B}_{n+1}$, les fonctions $\mathcal{B}_n$-mesurables :

$$a = (\omega_0, \ldots, \omega_n, \ldots) \to Q^n((\omega_0, \ldots, \omega_n), B_{n+1})$$

et

$$a = (\omega_0, \ldots, \omega_n, \ldots) \to \int_{\Omega_n} I_{B_{n+1}}(\omega_0, \ldots, \omega_{n+1})\, \overline{Q}^n((\omega_0, \ldots, \omega_n), d\omega_{n+1})$$

sont P_n-presque sûrement égales; la seconde définit donc, comme Q^n, une probabilité $\mathcal{B}_n$-conditionnelle régulière, satisfaisant de plus à l'hypothèse D(b). Les hypothèses E et F sont bien vérifiées dans ce cas.

b. Considérons un triplet (A, $(\mathcal{B}_t)_{t\in T}$, $(P_t)_{t\in T}$) vérifiant les hypothèses B et C.

Supposons que $(P_t)_{t\in T}$ vérifie l'hypothèse D(a) et que, quel que soit t, $\mathcal{B}_t$ contienne une tribu $\mathcal{B}'_t$ séparable (c'est-à-dire engendrée par une classe dénombrable de parties de A), et engendrant une partition $\mathcal{C}_t$ vérifiant l'hypothèse E. On sait [voir ([3]), p. 356] qu'il existe alors, quel que soit u supérieur à t, P^t_u vérifiant par rapport à $\mathcal{C}_t$ l'hypothèse D(b) (cas particulier : quel que soit t, $\mathcal{B}_t$ est engendrée par une partition dénombrable $\mathcal{C}_t$).

On suppose de plus que la famille $(\mathcal{C}_t)_{t\in T}$ vérifie les hypothèses A et F.

c. Toute analyse statistique séquentielle où, à chaque étape, on choisit l'expérience suivante en fonction des résultats précédents, peut être (si l'on fait abstraction de tout problème de temps d'arrêt de l'expérimentation) formalisée par la donnée d'un triplet

$$((\hat{\Omega}, \hat{\mathcal{F}}, \hat{P}), \mathcal{M}, (Y_n)_{n\in N^*})$$

tel que :

— $(\hat{\Omega}, \hat{\mathcal{F}}, \hat{P})$ soit un espace de probabilité (estimer $\hat{P}$ est le but de l'analyse);

— $\mathcal{M}$ soit un ensemble d'espaces mesurables, auquel on associe

$$\mathcal{N} = \{(\Omega, \mathcal{F}, X, \Pi) : (\Omega, \mathcal{F}) \in \mathcal{M},\ X \text{ application mesurable de } (\hat{\Omega}, \hat{\mathcal{F}}) \text{ dans } (\Omega, \mathcal{F}),\ \Pi \text{ probabilité image de } \hat{P} \text{ par } X\};$$

— Y_1 appartienne à $\mathcal{N}$ [on note $Y_1 = (\Omega_1, \mathcal{F}_1, X_1, \Pi_1)$] et, pour tout n strictement positif, Y_{n+1} soit une application dans $\mathcal{N}$ de

$$\{(\omega_1, \ldots, \omega_n) : \omega_1 \in \Omega_1, \ldots, \omega_n \in \Omega_n(\omega_1, \ldots, \omega_{n-1})\},$$
$$(Y_{n+1}(\omega_1, \ldots, \omega_n) = (\Omega_{n+1}(\omega_1, \ldots, \omega_n), \mathcal{F}_{n+1}(\omega_1, \ldots, \omega_n), X_{n+1}(\omega_1, \ldots, \omega_n), \Pi_{n+1}(\omega_1, \ldots, \omega_n))).$$

Ces données permettent de définir

$$A_0 = \{(\omega_1, \ldots, \omega_n, \ldots) : \omega_1 \in \Omega_1, \ldots, \omega_n \in \Omega_n(\omega_1, \ldots, \omega_{n-1}), \ldots\},$$

et, pour tout nombre entier n;

— une partition $\mathcal{C}_n$ de A_0 :

$$\mathcal{C}_0 = \{A_0\},$$
$$\mathcal{C}_{n+1} = \{\langle \omega_1^0, \ldots, \omega_{n+1}^0 \rangle : \omega_1^0 \in \Omega_1, \ldots, \omega_{n+1}^0 \in \Omega_{n+1}(\omega_1^0, \ldots, \omega_n^0)\}$$
$$\text{où } \langle \omega_1^0, \ldots, \omega_{n+1}^0 \rangle = \{(\omega_1, \ldots, \omega_n, \ldots) : \omega_1 = \omega_1^0, \ldots, \omega_{n+1} = \omega_{n+1}^0\};$$

— sur chaque A_n appartenant à $\mathcal{A}_n$, une tribu $\mathcal{B}_{n+1}(A_n)$:

$$\mathcal{B}_1(A_0) = \left\{ \bigcup_{\omega_1 \in F} \langle \omega_1 \rangle : F \in \mathcal{F}_1 \right\},$$

$$\mathcal{B}_{n+1}(\langle \omega_1^0, \ldots, \omega_n^0 \rangle) = \left\{ \bigcup_{\omega_{n+1} \in F} \langle \omega_1^0, \ldots, \omega_n^0, \omega_{n+1} \rangle : F \in \mathcal{F}_{n+1}(\omega_1^0, \ldots, \omega_n^0) \right\};$$

— sur chaque tribu $\mathcal{B}_{n+1}(A_n)$ une probabilité $P_{n+1}(A_n)$:

$$[P_1(A_0)]\left(\bigcup_{\omega_1 \in F} \langle \omega_1 \rangle \right) = \Pi_1(F),$$

$$[P_{n+1}(\langle \omega_1^0, \ldots, \omega_n^0 \rangle)]\left(\bigcup_{\omega_{n+1} \in F} \langle \omega_1^0, \ldots, \omega_n^0, \omega_{n+1} \rangle \right) = [\Pi_{n+1}(\omega_1^0, \ldots, \omega_n^0)](F).$$

Soit $(\mathcal{B}_n)_{n \in \mathbf{N}^*}$ une suite croissante de tribus de A_0 telle que, quels que soient le nombre entier n et :

— A_n appartenant à $\mathcal{A}_n$, la tribu induite par $\mathcal{B}_{n+1}$ sur A_n soit $\mathcal{B}_{n+1}(A_n)$;

— B_{n+1} appartenant à $\mathcal{B}_{n+1}$, l'application de A_0 dans $[0, 1]$:

$$a \to P^n(a, B_{n+1}) = [P_{n+1}(A_n(a))](B_{n+1} \cap A_n(a))$$

soit $\mathcal{B}_n$-mesurable.

On peut alors définir, pour tout n et tout B_{n+1} appartenant à $\mathcal{B}_{n+1}$,

$$P_{n+1}(B_{n+1}) = [P_1(A_0)][P^1 \ldots [P^n(B_{n+1})] \ldots]$$

$$(A_0, (\mathcal{A}_n)_{n \in \mathbf{N}^*}, (\mathcal{B}_n)_{n \in \mathbf{N}^*}, (P_n)_{n \in \mathbf{N}^*})$$

est alors un espace produit généralisé.

4. Théorème. — *Soit un espace produit généralisé*

$$(A, (\mathcal{A}_t)_{t \in T}, (\mathcal{B}_t)_{t \in T}, (P_t)_{t \in T}).$$

Il existe sur la tribu $\mathcal{B}_\infty$ *engendrée par* $\bigcup_{t \in T} \mathcal{B}_t$ *une probabilité unique prolongeant les probabilités* P.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) M. C. Bert, *Mesures sur les espaces produits et probabilités conditionnelles* (*Thèse de Docteur 3e cycle en Calcul des Probabilités*, Université de Paris, 1963).

(2) A. Kolmogorov, *Grundbegriffe der Warscheinlichkeitsrechnung*, Ergeb. der Math. (Springer-Verlag), Berlin, 1933.

(3) M. Loeve, *Probability theory*, Van Nostrand, Princeton, 1963.

(4) C. T. I. Tulcea, *Atti. Accad. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*, 7, 1949 et 1950, p. 208-211.

(*Institut de Statistique de l'Université de Paris,*
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une cheminée d'équilibre avec asservissement de la puissance électrique à la hauteur de chute.* Note (*) de

MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie et **Jean Piquemal.**

L'étude est effectuée sur une calculatrice analogique à courant continu, sans linéarisation des équations régissant le fonctionnement du système hydraulique. On considère le cas de cheminée sans et avec étranglement. Le calcul analogique donne des résultats qui concordent bien avec les valeurs fournies par la théorie.

1. Dans une étude antérieure [1], l'un de nous a étudié la stabilité d'une cheminée sans étranglement, dans le cas où le débit Q est asservi à la hauteur de chute H par une loi de la forme

$$QH = Q_0 H_0 (1 + \mu\lambda),$$

avec

$$\lambda = \frac{H - H_0}{H_0} \qquad (0 < \mu < 1).$$

En linéarisant les équations régissant le fonctionnement du système hydraulique, il a établi la condition de stabilité

$$2 p_0 h_{0\mu} > 1,$$

avec

$$h_{0\mu} = \frac{h_0}{1 - \mu}.$$

L'étude de la stabilité a été entreprise sur calculatrice analogique à courant continu, conformément à la méthode exposée dans des travaux antérieurs [2], le schéma de calcul étant modifié pour tenir compte de la nouvelle loi de fonctionnement; cette méthode ne fait pas appel à la linéarisation des équations.

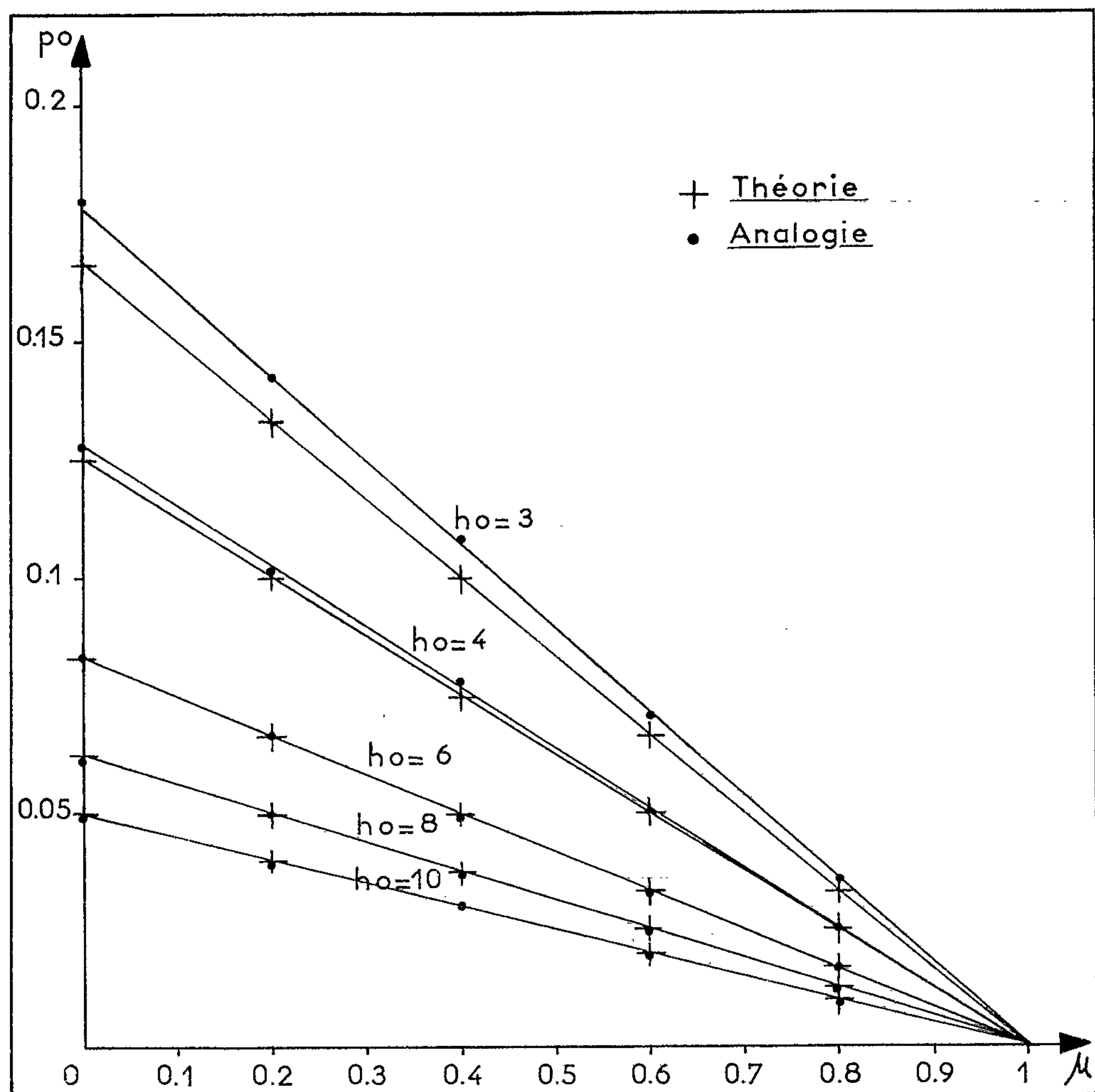
L'étude a été faite en se plaçant dans le cas des oscillations de grande amplitude engendrées par une prise en charge faisant passer le débit d'une valeur nulle à la valeur nominale Q_0. C'est pour de telles conditions en effet, qu'avaient été enregistrés les écarts les plus importants entre les résultats donnés par la condition de Thoma et ceux fournis par calcul analogique.

Nous avons considéré différentes valeurs de h_0 et de μ et recherché dans chaque cas celle de p_0 séparant les oscillations d'amplitude divergente des oscillations amorties.

Les résultats de cette première partie de l'étude sont représentés sur la figure qui traduit les variations de p_0 en fonction de μ pour différents h_0. On note que l'écart entre les valeurs théorique et analogique est de 8 % pour $h_0 = 3$ et pratiquement nul dès que $h_0 \geq 6$.

2. Dans une deuxième partie, nous avons examiné la stabilité des cheminées pourvues d'un étranglement avec la loi de fonctionnement,

$QH = Q_0 H_0 (1 + \mu\lambda)$. L'un de nous ([3]) a montré par des considérations énergétiques, faisant appel à diverses approximations, que dans une chambre à étranglement pour laquelle $p_0 < 1/2h_{0\mu}$, les fluctuations du plan d'eau, quelle que soit leur importance initiale, aboutissent à un



régime d'oscillations entretenues, dont l'amplitude est donnée par la formule

$$x_M = \frac{1,18}{r_0} \frac{(1 - 2p_0 h_{0\mu}) \sqrt{h_{0\mu}^2 - 1}}{(h_{0\mu} - 2p_0)^2}. \qquad (1)$$

Il est important pour la pratique de pouvoir apprécier le degré de précision que permet d'obtenir cette formule.

Dans ce but, nous avons déterminé par le calcul analogique l'amplitude des oscillations entretenues x_a, pour quelques valeurs des différents paramètres, sans hypothèses simplificatrices. La mise en œuvre des calculs se fait suivant les principes exposés dans une Note antérieure ([4]); le circuit

est modifié pour tenir compte de la loi d'asservissement considérée dans cette étude.

Nous avons comparé les valeurs ainsi obtenues à celles que fournit la relation (1). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

h_0.	p_0.	r_0.	μ.	x_a.	x_M.
2,5	0	1	0,25	0,332	0,337
2,5	0,10	1	0,25	0,136	0,127
2,5	0,050	0,8	0,50	0,156	0,150
3	0	0,4	0,25	0,74	0,71
3	0	0,4	0,5	0,483	0,48
3	0,08	0,4	0,25	0,281	0,28
3	0,04	0,4	0,50	0,258	0,259
3	0,04	0,8	0,25	0,250	0,253
4	0	0,4	0,25	0,538	0,543
4	0	0,8	0,25	0,27	0,271
4	0	0,8	0,5	0,182	0,183
4	0,04	0,4	0,25	0,31	0,321

On note que l'écart entre les valeurs théorique et analogique est, pour les cas traités, inférieur à 7 %.

La méthode analogique, sans hypothèses simplificatrices, confirme les résultats théoriques concernant aussi bien le critère de stabilité dans le cas des chambres sans étranglement, que le calcul de l'amplitude des oscillations dans une installation instable munie d'une chambre à étranglement.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) L. Escande, *Nouveaux compléments d'Hydraulique*, 4e partie, S. D. I. T., éditeur.

(2) L. Escande et J. Piquemal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1387.

(3) L. Escande, *Recherches hydrauliques*, 1, no 1, 1963.

(4) L. Escande et J. Piquemal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4921.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude sur la recirculation à la paroi dans le mécanisme de mélange d'un jet primaire tourbillonnaire avec un jet secondaire en écoulement rectiligne.* Note (*) de M. **J. R. Fellous**, transmise par M. Henri Villat.

Les travaux décrits dans cette Note font suite aux travaux théoriques et expérimentaux effectués sur le mécanisme de mélange d'un jet primaire en écoulement rectiligne avec un écoulement ambiant dans une conduite de section circulaire. On montre que la mise en rotation du jet primaire ne paraît pas affecter la quantité de débit maximal recirculé relatif à la paroi. Les valeurs trouvées sont voisines de celles obtenues en jet purement axial.

La théorie des jets de Craya-Curtet [(1), (2)], a mis en lumière l'importance d'un nombre sans dimension, fonction des débits de quantité de mouvement et dont la valeur commande l'existence et la grandeur du débit recirculé à la paroi susceptible de prendre naissance dans le mécanisme de mélange d'un jet primaire dont nous noterons le débit $\dot{m}_0$ et la quantité de mouvement G_0 avec un jet secondaire de débit $\dot{m}_a$ et de quantité de mouvement G_a.

L'expression de ce nombre sans dimension noté m est

$$m = \frac{G_0}{G_\infty} + \frac{G_a}{2G_\infty} - \frac{1}{2},$$

en notant G_∞ le débit de quantité de mouvement à l'infini aval après mélange complet des deux jets. La théorie a été développée dans le cas de jets purement axiaux.

L'étude expérimentale qui fait l'objet de la présente Note a montré que même dans le cas où le jet primaire est animé d'un mouvement tourbillonnaire, la valeur du débit maximal recirculé à la paroi paraît obéir à la loi de similitude établie dans le cas des jets purement axiaux.

La figure 1 représente l'installation d'essais, le débit primaire $\dot{m}_0$ est mis en rotation au moyen d'un dispositif à aubages. Trois types d'aubages ont été utilisés permettant de faire varier à débit $\dot{m}_0$ constant le débit de moment cinétique du jet primaire. Le débit secondaire $\dot{m}_a$ est aspiré dans l'atmosphère et traverse un dispositif à nid d'abeilles avant d'être introduit dans la chambre de diffusion où s'opère le mélange des deux jets.

Des coupes de pressions statiques et de vitesses ont été effectuées au moyen de sondes directionnelles dans trois plans de mesures :

— plan I : plan d'entrée des débits $\dot{m}_0$ et $\dot{m}_a$;

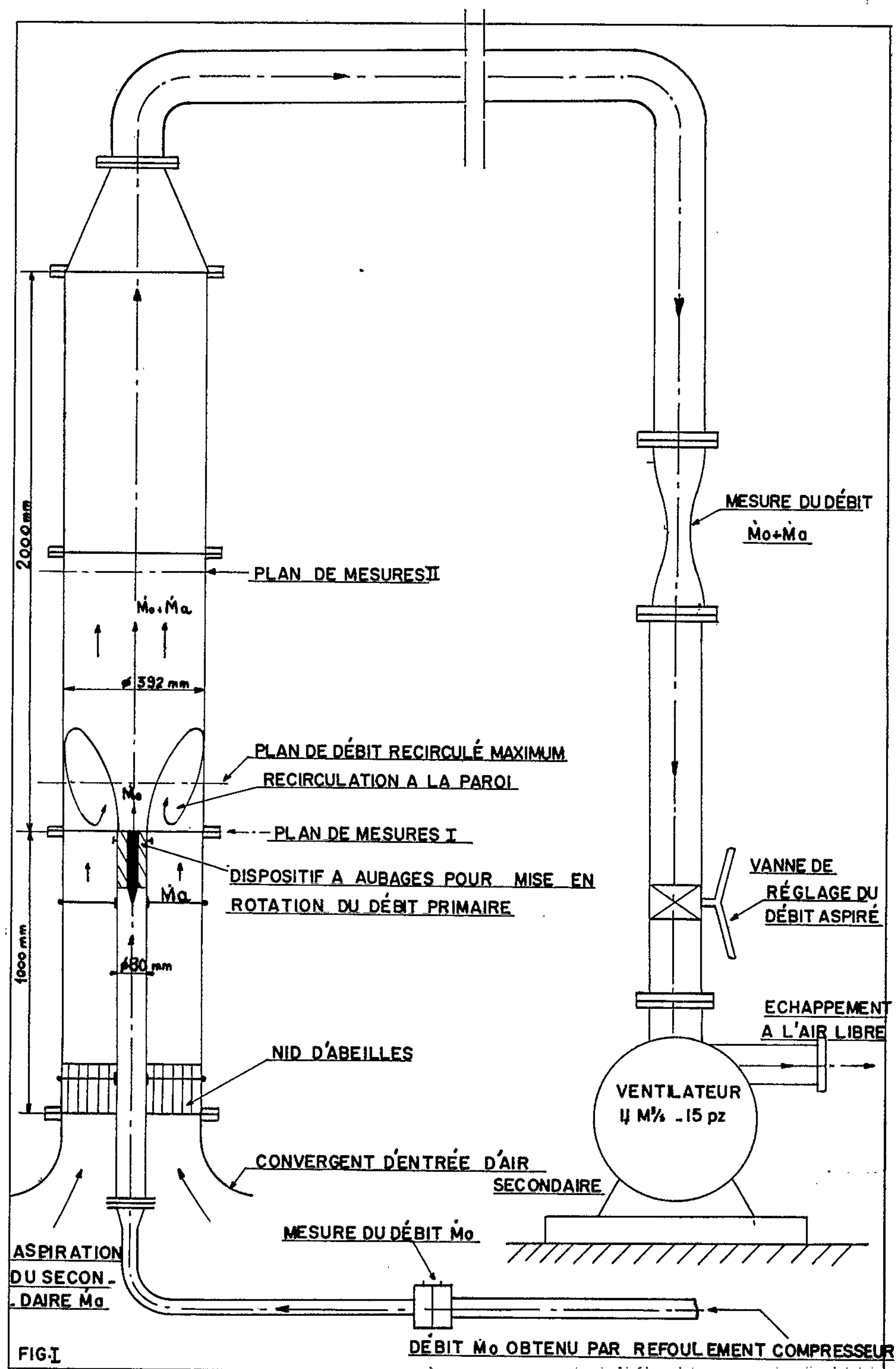
— plan du cœur de la recirculation à la paroi, c'est-à-dire le plan où le débit recirculé atteint sa valeur maximale;

— plan II : plan de sortie du débit total après mélange complet des deux jets.

Les mesures effectuées dans les plans I et II permettent de déterminer le débit de quantité de mouvement axiale G_0 du débit primaire tour-

billonnaire par application du théorème de la quantité de mouvement en négligeant le frottement à la paroi :

$$\int_{\mathrm{I}} (p + \rho u_z^2)\, ds + \mathrm{G}_0 = \int_{\mathrm{II}} (p + \rho u_z^2)\, ds$$



u_z désignant la composante axiale de la vitesse relevée en chaque point de mesure, l'intégrale du premier membre n'étant étendue qu'au débit secondaire, la deuxième intégrale au débit total, bien entendu. Nous avons adopté cette méthode pour déterminer la valeur de G_0 car il eût été très difficile de la mesurer directement, la dimension de la sonde de mesures étant trop importante en regard de la dimension de l'injecteur de débit primaire.

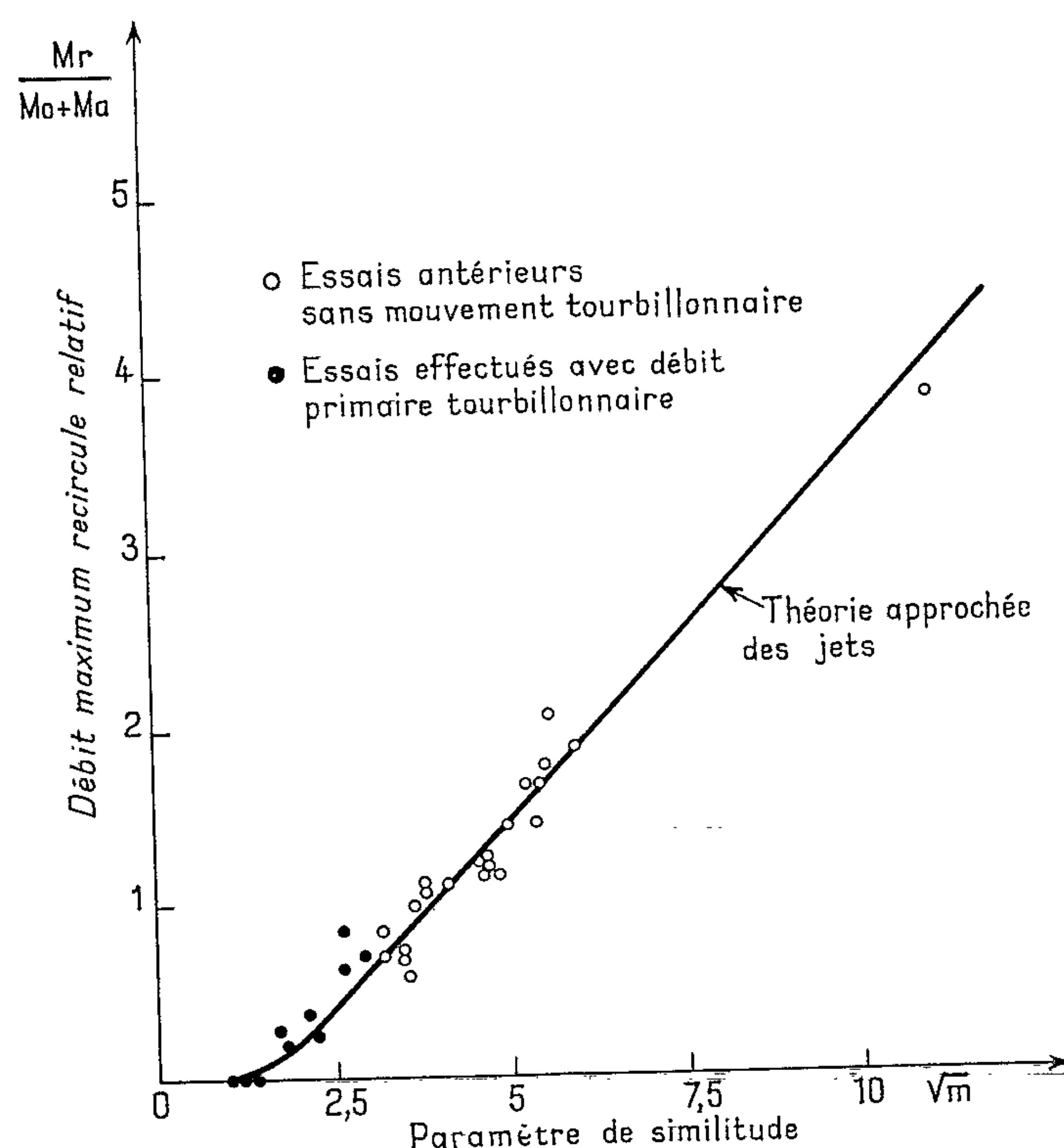


Fig. 2.

Nous avons pu ainsi déterminer le nombre m. Par ailleurs, à partir de la coupe de vitesses effectuée dans le plan du cœur de la recirculation, une intégration graphique a donné la valeur du débit $\dot{m}_r$ recirculé à la paroi.

La figure 2 donne le résultat des calculs de dépouillement des essais. Les couples de valeurs obtenues : $[m, \dot{m}_r/\dot{m}_0 + (\dot{m}_a)]$, donnent des points qui tombent bien à proximité de la courbe donnée par la théorie des jets. La dispersion obtenue n'est pas plus élevée que dans le cas des mesures effectuées avec des jets purement axiaux ([3]).

(*) Séance du 28 septembre 1964.

([1]) A. Craya, *Études récentes sur le comportement des jets*, extrait de *Génie chimique*, 89, n° 2, février 1963, p. 33 à 43 et 89, n° 3, mars 1963, p. 77 à 87.

([2]) R. Curtet, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 359, S. D. I. T., 1960.

([3]) G. Cohen de Lara et M. Rivière, *Étude expérimentale des paramètres géométriques et dynamiques, intervenant sur le phénomène de la recirculation dans un modèle de four de section circulaire* (4e *Journée d'Études sur les Flammes*, Fondation de Recherches internationales sur les Flammes. Comité Français, 1961).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le mouvement dans un milieu poreux homogène ayant une cavité elliptique.* Note (*) de M. **Stefan I. Gheorghitza**, présentée par M. Henri Villat.

On indique quelques propriétés du mouvement plan stationnaire linéaire dans un milieu poreux homogène illimité ayant une cavité elliptique, quant aux grandes distances il y a un courant uniforme.

Les mouvements dans les milieux poreux ayant des cavités ont été considérés dans quelques cas particuliers [(1), (2)]. Le plus simple moyen de traiter un problème relatif à un milieu poreux homogène doué d'une cavité est de résoudre le problème pour un milieu poreux qui a les coefficients de filtration constants k_1 à l'extérieur de la cavité et k_2 à l'intérieur de celle-ci, et puis de faire k_2 tendre vers l'infini. Cette solution correspond au fluide parfait dans la cavité. Ici nous présentons la solution du problème plan pour un milieu poreux illimité qui a une cavité elliptique, quand aux grandes distances il y a un courant uniforme de vitesse $\vec{V}_0$ faisant l'angle α avec l'axe Ox.

Nous avons considéré le problème du mouvement plan stationnaire dans un milieu poreux qui a les coefficients de filtration k_1 à l'extérieur de l'ellipse (E) $x^2 a^{-2} + y^2 b^{-2} = 1$ et k_2 à l'intérieur de celle-ci. Utilisant la variable complexe $z = x + iy$, quand aux grandes distances il y a un courant uniforme, défini par le potentiel complexe $f_0(z) = V_0 z e^{-i\alpha}$, nous avons obtenu les expressions des potentiels complexes $f_1(z)$ et $f_2(z)$ à l'extérieur et, respectivement, à l'intérieur de l'ellipse (E). Si l'on fait $k_2 \to \infty$ dans les formules (31) et (32) de (3), on obtient les expressions pour $f(z)$, potentiel complexe dans le milieu poreux, et $f^*(z)$, potentiel complexe de la cavité,

$$f(z) = \frac{V_0}{2}\left[\left(z + \sqrt{z^2 - s^2}\right) e^{-i\alpha} - t^2\left(z - \sqrt{z^2 - s^2}\right) e^{i\alpha}\right], \tag{1}$$

$$f^*(z) = \frac{2 V_0 t^2}{t^4 - 1}\left(e^{i\alpha} + t^2 e^{-i\alpha}\right) z, \tag{2}$$

où nous avons noté

$$s^2 = a^2 - b^2, \qquad t^2 = \frac{a + b}{a - b}. \tag{3}$$

Dans la cavité nous avons donc un courant uniforme de vitesse

$$V^* = \frac{2 V_0 t^2}{t^4 - 1}\sqrt{1 + 2t^2 \cos 2\alpha + t^4} \tag{4}$$

qui fait avec l'axe réel l'angle β défini par la relation

$$\beta = \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{a}{b}\operatorname{tg}\alpha\right). \tag{5}$$

On voit que la direction du mouvement dans la cavité est plus proche de l'axe réel que la direction du courant à l'infini.

Si $\alpha = 0$, les extrémités du petit axe de l'ellipse sont des points d'arrêt, la vitesse maximale dans le milieu poreux est dans les extrémités du grand axe,

$$V_{max}(0) = V_0\left(1 + \frac{a}{b}\right), \tag{6}$$

mais si $\alpha = \pi/2$, alors les extrémités du grand axe sont des points d'arrêt et dans les extrémités du petit axe nous obtenons

$$V_{max}\left(\frac{\pi}{2}\right) = V_0\left(1 + \frac{b}{a}\right). \tag{7}$$

Dans les deux cas les modules des vitesses dans la cavité sont donnés par (6) et (7). Quand $b \to 0$, $V_{max}(0) \to \infty$, tandis que $V_{max}(\pi/2) \to V_0$, comme il fallait s'y attendre.

Quand on calcule le débit Q_c du fluide passant par la cavité, on trouve qu'il est le même dans les deux cas,

$$Q_c = 2V_0(a + b), \tag{8}$$

donc si $a = b = R$, on a $Q_c = 4V_0R$, c'est-à-dire : le débit du fluide qui passe par une cavité cylindrique de rayon R est le double du débit qui passerait par le même cylindre poreux dans tout le plan z homogène.

On a considéré aussi le fluide visqueux dans la cavité, et l'on a utilisé pour décrire son mouvement l'équation linéarisée de Stokes. Dans ce cas, la solution comporte le paramètre sans dimensions $k\mu/ga^2$, qui est ici la forme particulière du paramètre

$$K = \frac{k\mu}{gL^2} \tag{9}$$

qui apparaît dans les problèmes de mouvements des fluides réels en présence des corps poreux ([4]), où L est une dimension caractéristique. Si l'on fait ensuite $\nu \to 0$, alors $V_{max}(0)$ et $V_{max}(\pi/2)$ tendent, respectivement, vers les valeurs (6) et (7).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) V. Pilatowsky, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Otd. Tekh. Nauk, 1954, p. 121.

([2]) Şt. I. Gheorghitza, *Rev. Roum. Math. Pures appl.*, 9, 1964, p. 425.

([3]) Şt. I. Gheorghitza, *Bull. St. Mat. Fiz.*, 6, 1954, p. 823.

([4]) Şt. I. Gheorghitza, *Com. Acad. R. P. R.*, 5, 1955, p. 661.

(*Institut de Mathématique, Bucarest.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur le mouvement de rotation d'un diélectrique fluide dans un champ électromagnétique.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, présenté par M. Henri Villat.

1. Le mouvement de rotation d'ensemble d'une masse fluide a occupé, comme on le sait, les plus grands géomètres; bien que le problème soit loin d'être résolu, de belles découvertes ont été réalisées sur la question. Les recherches spatiales présentes ont donné un nouvel essor à ce sujet. Voici maintenant des nouveaux et très importants problèmes posés par l'existence des champs électromagnétiques et leur interaction avec les plasmas interplanétaires.

Cette Note a pour but de présenter brièvement quelques idées nouvelles à ce sujet, en nous limitant au cas d'*un diélectrique fluide portant des charges*, se mouvant à la façon d'un corps solide dans un champ électromagnétique. Nous allons commencer en donnant un théorème général qui nous semble nouveau et plein de conséquences.

2. Considérons le mouvement d'un fluide non visqueux et *isolant, mais qui contient des charge* ρ_e, dans un champ électromagnétique **E**, **B**. D'autres forces peuvent y être présentes, pourvu qu'elles dépendent d'un potentiel U. Nous supposerons que la densité ρ est une fonction de la pression p. Le mouvement sera rapporté à un système de référence fixe Oxyz. Le mouvement de l'électricité sera caractérisé par la densité de courant de convection $\mathbf{J} = \rho_e \mathbf{v}$, où $\mathbf{v}$ est la vitesse d'une particule. Le tourbillon $\boldsymbol{\omega} = (1/2)\,\mathrm{rot}\,\mathbf{v}$ jouera par la suite un rôle essentiel. Avec ces précisions et en utilisant les unités M. K. S. Q., nous admettrons les équations suivantes :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \frac{\rho_e}{\rho}\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \left(2\boldsymbol{\omega} + \frac{\rho_e}{\rho}\mathbf{B}\right) + \mathrm{grad}\left(\mathrm{U} - \int \frac{dp}{\rho} - \frac{1}{2}v^2\right), \tag{1}$$

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \qquad \mathrm{rot}\,\mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \rho_e \mathbf{v}, \qquad \mathrm{div}\,\mathbf{D} = \rho_e, \qquad \mathrm{div}\,\mathbf{B} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho_e \mathbf{v}) = 0. \tag{4}$$

Nous avons montré antérieurement (¹) que la quantité $\rho_e/\rho = \mathrm{Cte}$, quand on suit une même particule fluide dans son mouvement. Il convient donc de supposer que *cette relation a lieu, à un instant quelconque, dans tous les points d'un certain domaine, que nous allons alors suivre dans le mouvement du fluide.*

Dans ces conditions, en prenant le **rot** des deux membres de l'équation (1) et tenant compte de la première équation (2), il vient

$$\frac{D}{Dt}\left[\frac{1}{\rho}\left(2\boldsymbol{\omega}+\frac{\rho_e}{\rho}\mathbf{B}\right)\right]=\left[\frac{1}{\rho}\left(2\boldsymbol{\omega}+\frac{\rho_e}{\rho}\mathbf{B}\right).\nabla\right]\mathbf{v}, \tag{5}$$

qui constitue une extension d'équations de Helmholtz, pour le tourbillon. Elle montre que la quantité $(1/\rho)(2\boldsymbol{\omega}+(\rho_e/\rho)\mathbf{B})$ est conservée pendant le mouvement. En particulier donc, si à l'instant $t=t_0$, on a $\boldsymbol{\omega}_0=-(\rho_e/2\rho)\mathbf{B}$, on aura à tout instant $\boldsymbol{\omega}=-(\rho_e/2\rho)\mathbf{B}$, en suivant la même particule. Cela nous rappelle aussi le célèbre théorème de Sir J. Larmor sur le mouvement d'électrons et diverses hypothèses de l'électron magnétique et tournant.

3. Considérons maintenant un régime permanent, en envisageant la rotation rigide d'une masse fluide, où $\rho_e/\rho=$ Cte. On a

$$\mathbf{v}=\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r},\qquad \operatorname{div}\mathbf{v}=0,\qquad \boldsymbol{\omega}=\boldsymbol{\Omega}\qquad (\mathbf{r}=\mathbf{OM}) \tag{6}$$

et l'équation (5) se réduit à

$$[(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r}).\nabla]\,\mathbf{B}=\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{B}. \tag{7}$$

En prenant l'axe Oz dans la direction de $\boldsymbol{\Omega}$, il vient

$$\begin{cases} y\dfrac{\partial B_x}{\partial x}-x\dfrac{\partial B_x}{\partial y}=B_y,\\ y\dfrac{\partial B_y}{\partial x}-x\dfrac{\partial B_y}{\partial y}=-B_x,\\ y\dfrac{\partial B_z}{\partial x}-x\dfrac{\partial B_z}{\partial y}=0. \end{cases} \tag{8}$$

Nous n'étudierons pas ici en détail le système d'équations (8), mais nous observerons tout de suite que ce système admet la solution suivante :

$$B_x=-M\frac{3xz}{r^5},\qquad B_y=-M\frac{3yz}{r^5},\qquad B_z=M\frac{r^2-3z^2}{r^5}, \tag{9}$$

où $r^2=x^2+y^2+z^2$ et M est une constante. Il est donc intéressant de constater qu'*une rotation rigide du fluide* (*chargé*) *peut développer un doublet d'induction magnétique*. Il semble que cela peut offrir une explication possible du champ magnétique terrestre ou alors, par exemple, du doublet magnétique créé par un satellite artificiel tournant autour de son axe.

Revenons à l'équation (1) pour de nouvelles précisions. Dans le cas envisagé : rotation permanente du fluide, cette équation se réduit à

$$2(\boldsymbol{\Omega}.\mathbf{r})\boldsymbol{\Omega}-2\Omega^2\mathbf{r}+\frac{\rho_e}{\rho}[(\mathbf{B}.\mathbf{r})\,\boldsymbol{\Omega}-(\mathbf{B}.\boldsymbol{\Omega})\,\mathbf{r}]=\operatorname{grad}\Phi, \tag{10}$$

où

$$\Phi=U-\int\frac{dp}{\rho}-\frac{1}{2}v^2-\frac{\rho_e}{\rho}\varphi, \tag{11}$$

φ désignant *le potentiel électrostatique*. Après quelques manipulations de calcul et avec $\mathbf{B}$ donné par (9), on trouve le résultat intéressant suivant :

$$(12)\qquad U-\int\frac{dp}{\rho}-\frac{\rho_e}{\rho}\varphi+\frac{1}{2}\Omega^2(x^2+y^2)-\frac{\rho_e}{\rho}\Omega M\frac{x^2+y^2}{r^3}=\text{Cte}.$$

Si le fluide ne porte pas de charges, $\rho_e=0$, et si ρ est une constante, on retrouve une équation célèbre dans la théorie de la *figure de la Terre*.

4. Nous avons trouvé la solution (9), qui donne rot $\mathbf{B}=0$. Dans ce cas, *la perméabilité* μ *ne saurait être une constante à l'intérieur du matériel*, car alors la relation connue

$$(13)\qquad \mathbf{B}=\mu\mathbf{H},$$

impliquerait rot $\mathbf{H}=0$ et, par suite, $\rho_e=0$. Avec μ variable, l'équation (13) donne

$$(14)\qquad \mu\,\text{rot}\,\mathbf{H}=\mathbf{H}\times\text{grad}\,\mu,$$

c'est-à-dire

$$(15)\qquad \mu^2\rho_e(\mathbf{\Omega}\times\mathbf{r})=\mathbf{B}\times\text{grad}\,\mu,$$

d'où l'on tire

$$(16)\qquad (\mathbf{\Omega}\times\mathbf{r}).\text{grad}\,\mu=0.$$

Les deux quantités ρ_e et μ vérifient donc les équations

$$(17)\qquad y\frac{\partial\rho_e}{\partial x}-x\frac{\partial\rho_e}{\partial y}=0,\qquad y\frac{\partial\mu}{\partial x}-x\frac{\partial\mu}{\partial y}=0,$$

et, par suite, le déterminant fonctionnel

$$(18)\qquad \frac{\partial(\mu,\rho_e)}{\partial(x,y)}=0.$$

Par conséquent, μ est une fonction de ρ_e et éventuellement de z. On pourra prendre

$$(19)\qquad \rho_e=f(r),\qquad \mu=g(r).$$

Considérons l'exemple suivant : posons

$$(20)\qquad \rho_e=(\rho_e)_0\left(\frac{a}{r}\right)^3,\qquad \mu=\mu_0\left(\frac{a}{r}\right)^2.$$

On vérifie facilement que l'équation (15) est identiquement satisfaite, avec $\mathbf{B}$ donné par (9), à condition de prendre

$$(21)\qquad M=-\frac{\Omega\mu_0(\rho_e)_0a^5}{2}.$$

Les formules précédentes permettent alors de calculer la densité magnétique ρ_m (2). On trouve

$$(22)\qquad \rho_m=\text{div}\,\mathbf{H}=2\Omega\rho_e z.$$

On se rend compte immédiatement que ρ_m *est une fonction harmonique* et que, par conséquent, elle ne saurait avoir ni maximum ni minimum à l'intérieur de la masse fluide. D'autre part, on trouve

$$\text{grad}\,\rho_m = -\frac{4}{a^2}\frac{\mu}{\mu_0}\mathbf{H}; \tag{23}$$

grad ρ_m *produit donc une action de « démagnétisation »*.

5. Calculons le travail W_J du champ électrique sur la charge, en mouvement de rotation, par unité de volume et par unité de temps. On a

$$W_J = \mathbf{E}.\mathbf{J} = -\,\text{grad}\,\rho.(\rho_e\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r}). \tag{24}$$

En tenant compte de l'équation (10), il vient aussitôt

$$W_J = -\rho(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r}).\text{grad}\left(U - \int\frac{dp}{\rho}\right) = -\,\text{div}\left[\rho\left(U - \int\frac{dp}{\rho}\right)(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r})\right], \tag{25}$$

où, suivant nos hypothèses,

$$\rho = \rho_0\left(\frac{a}{r}\right)^3. \tag{26}$$

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. Carstoiu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1164.

(2) *Cf.* A. Sommerfeld, *Electrodynamics*, Academic Press, Inc., New York, 1952, p. 41.

(*International Consultant Scientists Corporation, Brookline, Mass., U. S. A.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Écoulement plastique d'un matériau de Coulomb à dilatation non standardisée. Application au problème du poinçon.* Note (*) de M. **Pierre Stutz**, présentée par M. Albert Caquot.

Le sol étant assimilé à un matériau rigide, parfaitement plastique, dont le critère d'écoulement $f(\sigma_{ij}) = 0$ est celui de Coulomb, nous nous proposons d'illustrer le comportement d'un tel matériau dans le cas où sa loi d'écoulement est à « dilatation non standardisée » [1]. Nous avons choisi le problème bidimensionnel du poinçon qui est en mécanique des sols celui des fondations.

La loi d'écoulement plastique du matériau est celle du potentiel plastique qui est introduite sous la forme

$$g(\sigma_{ij}) = \sqrt{\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2} - \tau_{xy}^2} - \left(\frac{\sigma_x + \sigma_y}{2}\right)\sin\rho' \qquad (0 \leq \rho' \leq \rho),$$

σ_{ij} est le tenseur des contraintes, ρ l'angle de frottement interne du matériau, ρ' caractérise la dilatation du matériau; le cas $\rho' = \rho$ est celui du matériau à « dilatation standardisée », $g(\sigma_{ij})$ étant identique au critère d'écoulement $f(\sigma_{ij}) = 0$. Une déformation à volume constant sera caractérisée par $\rho' = 0$.

Équations générales. — Le calcul des vitesses en chaque point de la zone en écoulement plastique sera obtenu en résolvant le système suivant d'équations aux dérivées partielles, du type hyperbolique [2] :

$$\frac{2\sin 2\varphi}{\sin\rho' - \cos 2\varphi}\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{2\sin 2\varphi}{\sin\rho' + \cos 2\varphi}\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} = 0,$$

v_x et v_y sont les composantes de la vitesse dans les axes x, y, φ l'inclinaison de la contrainte principale majeure sur l'axe des x.

Les traces des multiplicités caractéristiques s'_1 et s'_2 du champ cinématique sont données par

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\left[\varphi \pm \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\rho'}{2}\right)\right];$$

elles forment deux réseaux de courbes isogonales aux caractéristiques s_1 et s_2 du champ statique

$$\frac{dx}{dy} = \operatorname{tg}\left[\varphi \pm \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\rho}{2}\right)\right] \quad (fig.\ 1),$$

les vitesses vérifient le long des multiplicités s'_1 et s'_2 les relations

$$(1) \qquad dv_x + \operatorname{tg}\left[\varphi \pm \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\rho'}{2}\right)\right] dv_y = 0.$$

PROBLÈME DU POINÇON. — Considérons un poinçon de longueur B, enfoncé à une profondeur D dans un massif pulvérulent d'angle de frottement ρ et de poids spécifique γ. Il est enfoncé verticalement à la vitesse unité. La détermination du champ statique sous la base du poinçon a été donnée en ([3]). Le tracé des caractéristiques s'_1 et s'_2 du champ cinématique sera obtenu en traçant les deux réseaux de courbes isogonales à s_1 et s_2.

Nous distinguerons les zones suivantes :

Zone O′C′O, limitée par les deux caractéristiques s'_2 issues de O et O′. La vitesse étant uniforme en chaque point de la base OO′, nous aurons $v_x = 1$, $v_y = 0$ en tout point du coin OC′O′ qui se comportera comme un corps rigide solidaire du poinçon; OC′ et O′C′ seront considérées comme des lignes de discontinuité du champ cinématique.

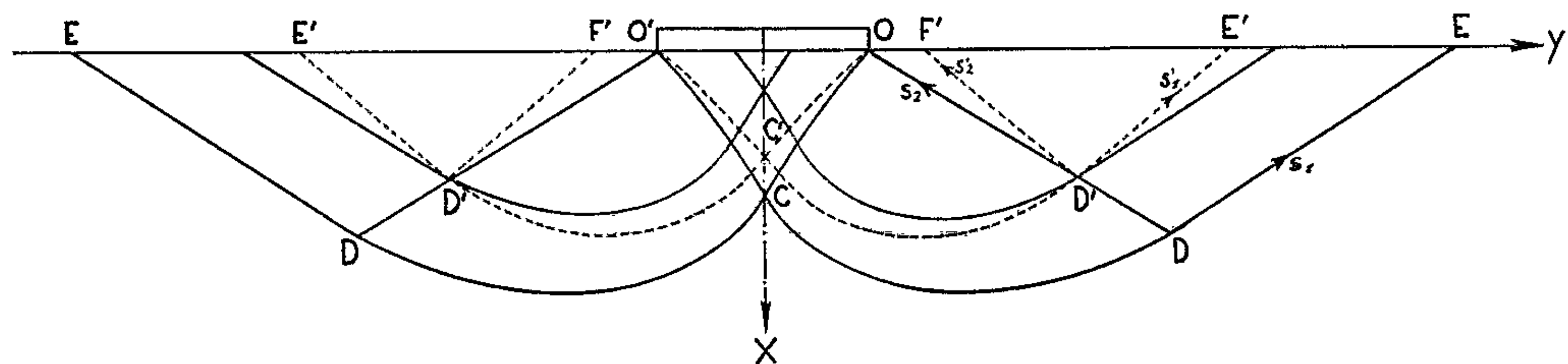


Fig. 1. — Réseaux de caractéristiques des champs statique et cinématique.

Zone OC′D′E′, séparée du matériau au repos par la caractéristique s'_1, C′D′E′, qui est une ligne de discontinuité en vitesse.

Calcul des vitesses. — A la traversée d'une ligne de discontinuité, le vecteur accroissement de vitesse étant incliné de l'angle ρ' sur cette ligne ([4]), nous aurons donc le long de C′D′E′,

$$v_2 = 0; \qquad v_1 = \frac{\cos\rho'}{2\cos\left(\dfrac{\pi}{4} + \dfrac{\rho'}{2}\right)}\, e^{(\theta' - \theta'_0)\operatorname{tg}\rho'},$$

où θ' est l'angle que fait la direction s'_1 avec l'axe des x, v_1 et v_2 étant les composantes de la vitesse dans les directions s'_1 et s'_2.

A la traversée de C′O, la composante v_1 est continue; l'application de la relation différentielle (1) entre les vitesses le long de la caractéristique C′O de la deuxième famille permet le calcul de v_2 le long de cette courbe.

La répartition des vitesses dans la zone OC′D′E′ est fournie par la solution du problème de Cauchy de type 2.

Remarquons, que pour un matériau standard ($\rho' = \rho$), le point O est un point singulier du champ cinématique. Pour un matériau non standard ($\rho' \neq \rho$), il ne passe par le point O que la seule caractéristique de la deuxième famille OC′.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — 1° Nous avons calculé, dans le cas du milieu pulvérulent et pesant, d'angle de frottement $\rho = 26°$, la répartition

des vitesses dans la zone en écoulement plastique sous un poinçon de largeur B enfoncé à une profondeur relative D/B = 0,3.

Nous avons envisagé les cas du matériau standard et de l'écoulement à volume constant. Les résultats ont été comparés à une expérience effectuée sur un modèle analogique de Taylor-Schneebeli ([5]) de caractéristique $\rho = 26^o$, $\gamma = 2{,}2$ g/cm^3. Nous avons relevé les déplacements de nombreux points du massif (*fig.* 2 et 3). Sur ces mêmes figures, nous avons tracé les répartitions des vitesses obtenues par calcul numérique, la vitesse du poinçon étant prise égale à l'enfoncement réalisé au cours de l'expérience. La figure 2 représente le champ cinématique dans le cas où $\rho' = \rho$, la figure 3 le cas $\rho' = 0$. La seconde phase de l'écoulement est comparable à celle calculée dans le cas $\rho' = 0$. Ceci s'explique par le

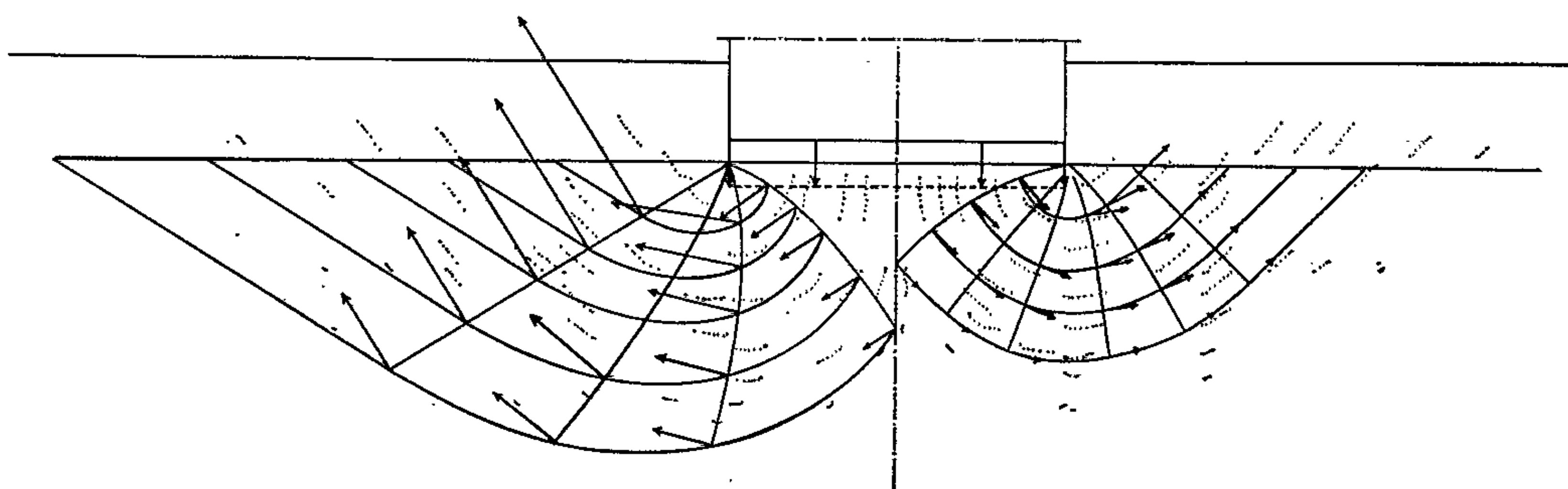


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2 et 3. — Relevé graphique des déplacements.
Comparaison avec le calcul dans le cas où $\rho = \rho'$ (*fig.* 2) et dans le cas où $\rho' = 0$ (*fig.* 3).

fait, que dans notre expérience, le commencement de l'écoulement s'est produit avec une augmentation de volume, et s'est poursuivi à volume constant ([6]).

2° La distribution des vitesses calculée dans le cas $\rho' = 0$ est très semblable en grandeur et direction aux déplacements que nous avons relevés. Remarquons cependant que l'expérience ne montre pas un changement brusque de la vitesse à la traversée de la ligne de discontinuité C'O comme l'indique le calcul.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) D. Radenkovic, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4103.

([2]) J. Kravtchenko, Cours polycopié de Mathématiques appliquées à la Mécanique des Sols, Faculté des Sciences de Grenoble.

([3]) P. Stutz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 729.

([4]) R. T. Shield, *Q. Appl. Math.*, 11, 1953, p. 61.

([5]) G. Schneebeli, *Comptes rendus*, 203, 1956, p. 125.

([6]) J. Biarez, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Faculté des Sciences, Grenoble, 1962.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, 44-46, avenue Félix-Viallet, Grenoble.*)

RÉGULATION. — *Optimisation en temps réel par la méthode variationnelle directe.* Note (*) de M. **Menachem Sidar**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il s'agit d'une méthode d'optimisation d'un système asservi P en boucle fermée, utilisant la méthode directe de Ritz [1]. On cherche une fonction X^*_{opt}, très proche de $X_{opt}(t)$ et qui la représente approximativement. La fonction de commande optimale $U^*_{opt}(t)$ est obtenue à partir de X^*_{opt}.

Le système contrôlé est caractérisé par une équation différentielle linéaire vectorielle de premier ordre :

$$\overline{X}' = \overline{A}.\overline{X} + \overline{B}.\overline{U}. \tag{1}$$

La fonction d'optimisation est définie par l'élaboration des ordres $U(t)$ [2] afin de minimiser un certain critère

$$L = \int_0^T F(x, x', x'', \ldots, t)\, dt. \tag{2}$$

Des contraintes intégrales peuvent également être imposées au système asservi

$$C_i = \int_0^T c_i(x, x', x'', \ldots, t)\, dt. \tag{3}$$

Le problème technique est un problème de régulation : au temps $t = 0$ le système est perturbé et une valeur x_0 apparaît à la sortie. L'optimiseur, compte tenu de la minimisation de L et des contraintes C, doit réduire la valeur de $x(t)$ à zéro, dans un intervalle T, par l'ordre $u(t)$. Nous supposerons, dans ce qui va suivre, que les coefficients et la dynamique du système sont connus et restent fixes, que $x(t)$ est mesurable et que $x_{opt}(t)$ représente la solution analytique au problème, obtenue à l'aide de l'équation d'Euler-Lagrange. La fonction $X^*_{opt}(t)$ représente une solution optimale approximative pour le système donné (1) qui est optimisé compte tenu de (2) et de (3). Le calcul de $X^*_{opt}(t)$ est effectué à l'aide de la méthode de Ritz et Kantorovich [3]. Nous supposerons que la solution $X^*(t)$ est de la forme

$$X^*(t) = \sum_{i=1}^{n} a_i f_i(t) \tag{4}$$

et par l'introduction de (4) dans la formule de L (2), nous obtiendrons

$$L = \int_0^T F(a_1, a_2, a_3, \ldots, t)\, dt. \tag{5}$$

Les premiers coefficients a_1 et a_2 assureront les conditions initiales ($t = 0$) et finales ($t = T$) pour $x^*(t)$. Les coefficients $a_3, \ldots, a_{3+k}$ assureront les

contraintes intégrales imposées au système optimal. Les $n-(k+2)$ coefficients qui restent doivent minimiser L selon les formules suivantes :

$$(6)\qquad \frac{\partial L}{\partial a_{k+1}}=0;\qquad \frac{\partial L}{da_{k+2}}=0;\qquad \ldots;\qquad \frac{\partial L}{\partial a_n}=0.$$

Par la connaissance des coefficients a_i nous obtiendrons $X^{*}_{\text{opt}}(t)$.

Le choix des fonctions $f_i(t)$ est arbitraire et dépend de la meilleure approximation qu'il est possible d'atteindre. Par exemple, on peut prendre comme solution pour $X^{*}(t)$:

$$(7)\qquad X(t)=a_1 e^{-t}+a_2 e^{-2t}+a_3 e^{-3t}+\ldots.$$

Ensuite il est possible d'obtenir, comme diagramme du système, le schéma suivant (*fig.* 1).

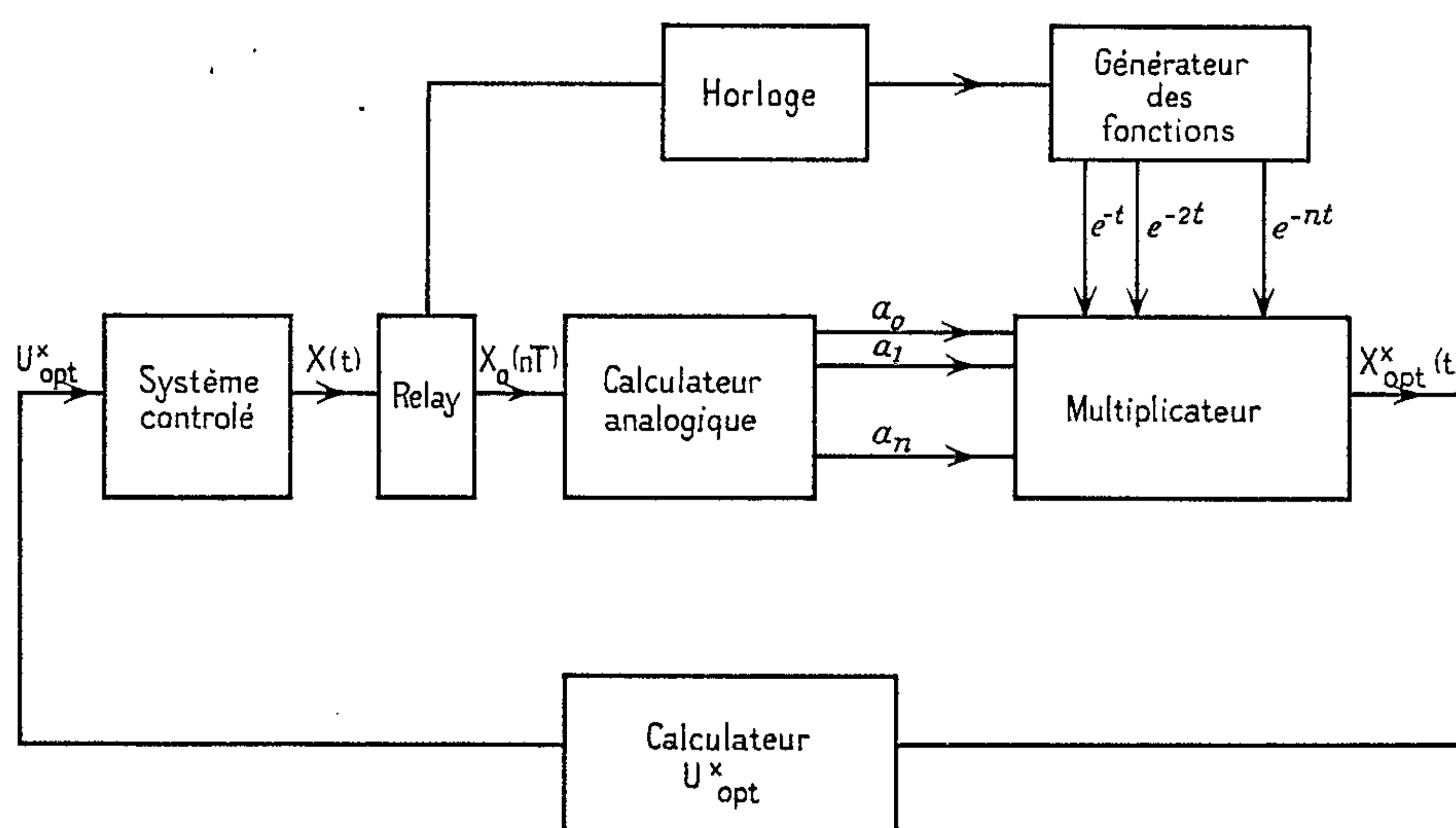


Fig. 1.

Exemple : Nous prendrons ici un exemple simple pour illustrer cette méthode. L'équation du système est : $x'=u$.

Le critère d'optimisation : $L=\int_0^T x'^2\,dt$.

Nous supposons

$$X^{*}(t)=a_0+a_1 e^{-t}+a_2 e^{-2t};$$

$$t=0,\qquad x=x_0,\qquad x_0=a_0+a_1+a_2;$$

$$t=T,\qquad x=0,\qquad 0=a_0+a_1 e^{-T} a_2 e^{-2T};$$

$$L=\int_0^T(-a_1 e^{-t}-2a_2 e^{-2t})^2\,dt;$$

$$a_0=\frac{-e^{-T}}{1-e^{-T}}x_0+\frac{e^{-T}-e^{-2T}}{1-e^{-T}}a_2;$$

$$a_1=\frac{1}{1-e^{-T}}x_0-\frac{1-e^{-2T}}{1-e^{-T}}a_2.$$

La condition $\partial L/\partial a_2 = 0$ nous amène aux résultats suivants :

$$a_0 = \frac{-e^{-T} + (e^{-T} - e^{-2T})\alpha}{1 - e^{-T}} X_0 ;$$

$$a_1 = \frac{1 - (1 - e^{-2T})\alpha}{1 - e^{-T}} X_0 ;$$

$$a_2 = \alpha X^0 ;$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{1 - e^{-2T}}{1 - e^{-T}}\right)^2 - \frac{1}{3}\frac{1 - e^{-3T}}{1 - e^{-T}}}{2(1 - e^{-4T}) + \frac{(1 - e^{-2T})^3}{(1 - e^{-T})^2} - \frac{8}{3}\frac{(1 - e^{-2T})(1 - e^{-3T})}{(1 - e^{-T})}}.$$

Le schéma du système complet est représenté sur la figure 2.

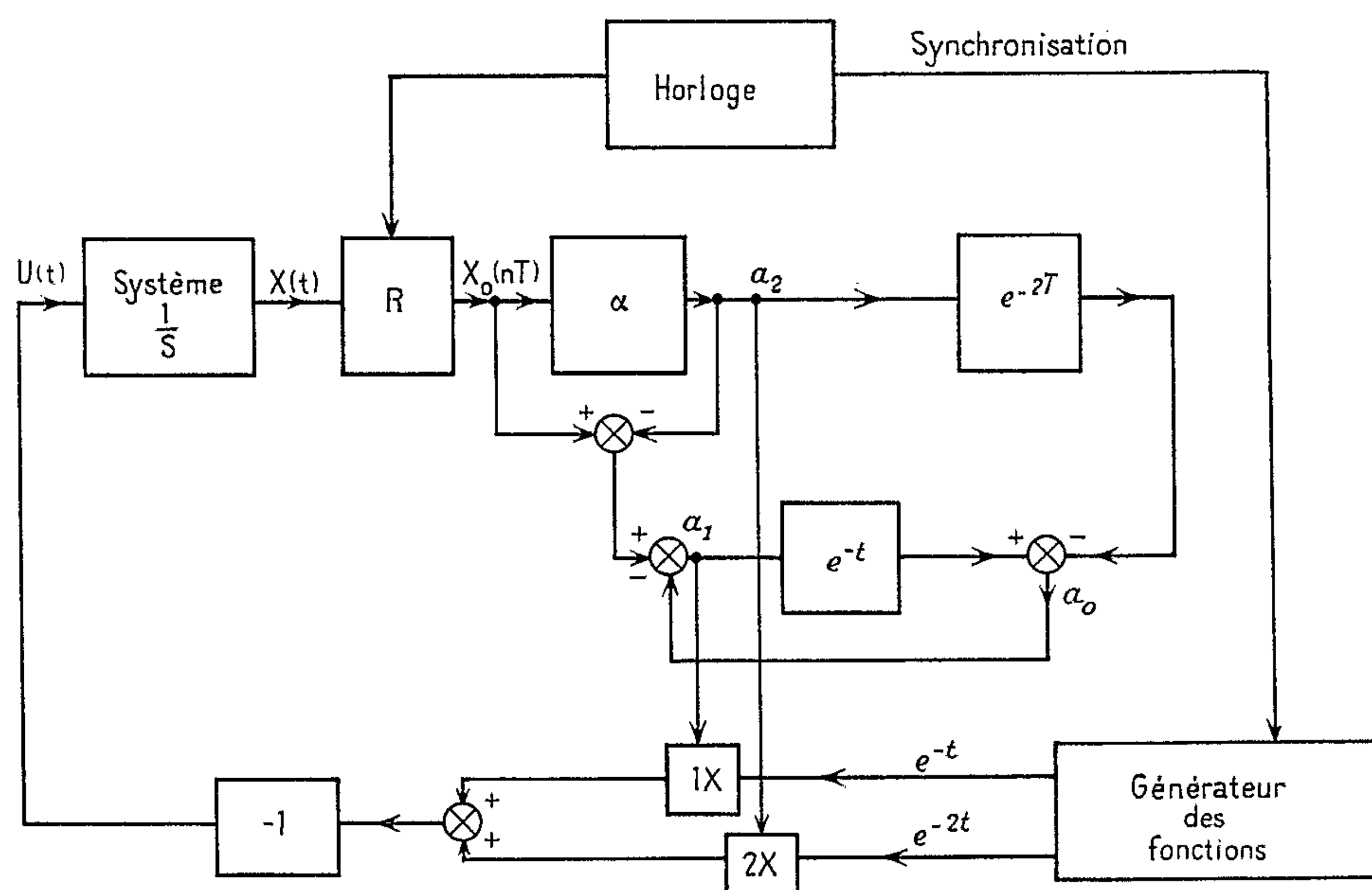


Fig. 2.

Pour $T = 1$ s, nous obtiendrons

$$X^*_{opt} = X_0(-0,96 + 2,98\, e^{-t} - 1025\, e^{-2t}).$$

Pour le même exemple, la solution optimale $X_{opt}(t)$ obtenue à partir de l'équation d'Euler est

$$X_{opt} = X_0\left(1 - \frac{T}{t}\right).$$

Une comparaison du X^*_{opt} avec X_{opt} est représentée par la figure 3.

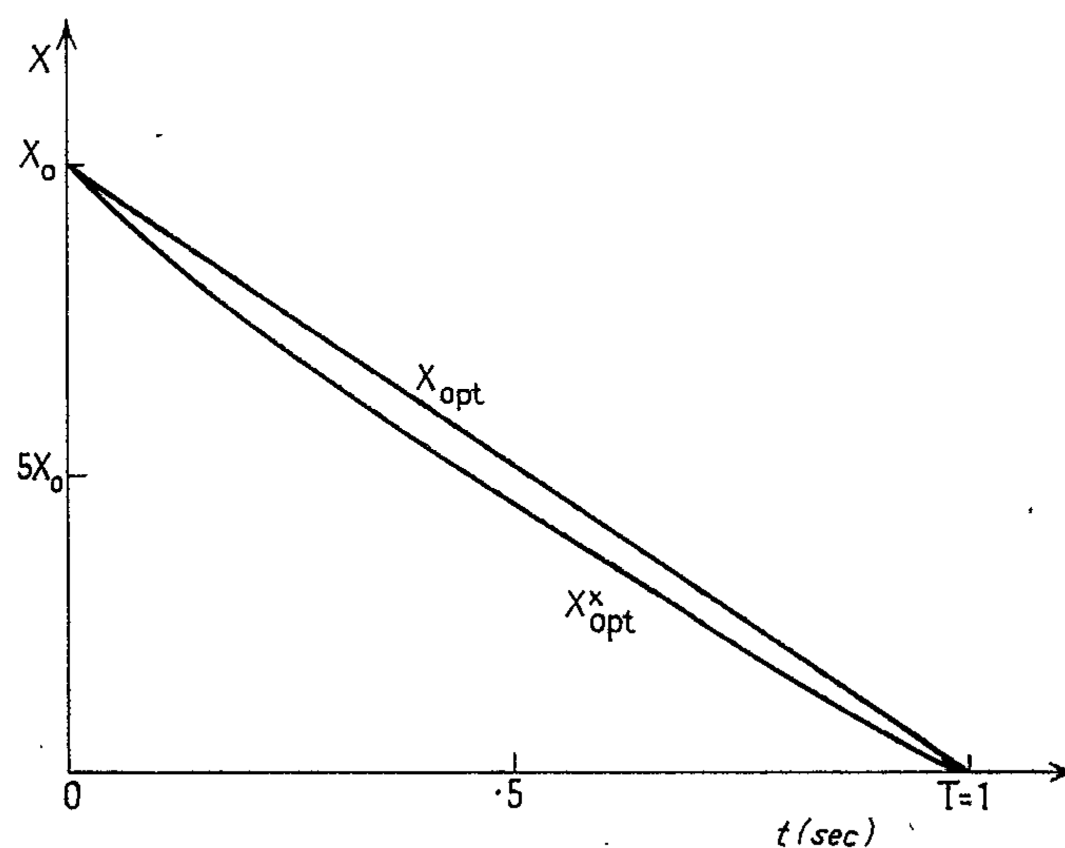


Fig. 3.

Les avantages de la méthode directe d'optimisation, sont :

a. Pas de calculateur digital pour les calculs des λ_i (o) (méth. adjoint);

b. Élimination des calculs compliqués pour satisfaire les contraintes;

c. Très grande simplicité dans la construction de l'optimiseur.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) COURANT et HILBERT, *Methods of Mathematical Physics*, I, John Wiley, Interscience.

(2) R. E. KALMAN, *The Theory of Optimal Control and the Calculus of Variations*, Rias Techn. Rep., nº 61-3.

(3) L. ELSGOLC, *Calculus of Variations*, Pergamon Press, 1961.

(*Institut d'Électronique de la Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Processus à deux photons virtuels et méthodes covariantes de Williams-Weizsäcker.* Note (*) de M. **Jean-Claude Le Guillou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Utilisant l'invariance de jauge et la nature vectorielle du photon, on montre l'existence, dans les processus à deux photons virtuels du type considéré, de cinq « facteurs-de-forme » pour la section efficace. On généralise ensuite pour ces processus les versions covariantes de Gribov et coll. et de Gorgé et coll. de la méthode d'approximation de Williams-Weizsäcker.

Récemment, diverses versions covariantes de l'ancienne méthode de Williams-Weizsäcker (W. W.) (1) ont été développées (2) et utilisées (3) dans le cas d'échange d'un seul photon (*fig.* 1). Dans ce travail, nous donnons une généralisation covariante de ces méthodes pour l'échange de deux photons virtuels du genre espace. Nous établissons tout d'abord la forme générale de la section efficace pour ces processus (*fig.* 2) qui interviennent, par exemple, dans l'électro- ou muo-production de paires dans le champ d'un noyau (« tridents »), dans les collisions électron-positon avec création de particules, etc.

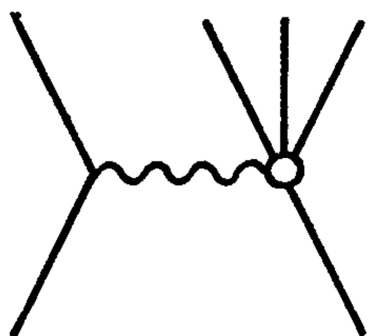


Fig. 1.

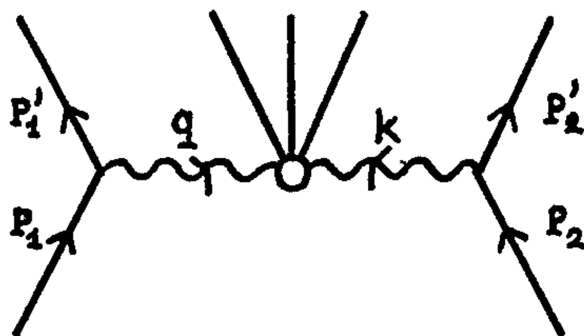


Fig. 2.

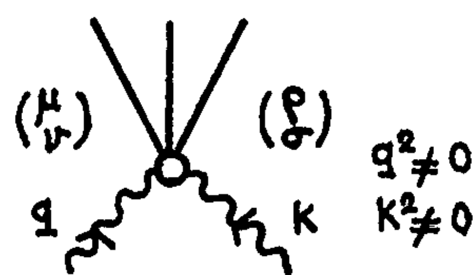


Fig. 3.

La section efficace totale pour ces processus peut s'écrire (5) :

$$\sigma = \frac{4\pi^2[(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-\frac{1}{2}}}{(2s_1+1)(2s_2+1)} \int \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{d\vec{p}'_2}{(p'_2)_0} \frac{\Gamma^{\mu\nu}}{q^4} \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\Gamma'^{\rho\sigma}}{k^4},$$

où $\Gamma_{\mu\nu}$ est proportionnel à $\Sigma_{\text{spins}} \langle 1' | J_\mu | 1 \rangle \langle 1' | J_\nu | 1 \rangle^*$, et où une expression analogue est valable pour $\Gamma'_{\rho\sigma}$. On a introduit le tenseur

$$\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}(q;k) \equiv \int \prod_{i=3}^{n} \frac{d\vec{p}'_i}{(p'_i)_0} \delta^4 \left(q + k - \sum_{i=3}^{n} p'_i \right) \Pi'_{\mu\nu\rho\sigma}(q;k;p'_i)$$

décrivant le processus de la figure 3 le plus général, avec sommation sur les spins de l'état final. On a les propriétés :

$$\Pi_{\mu\nu\rho\sigma} = \Pi^*_{\nu\mu\sigma\rho}; \qquad \Pi_{\mu\nu\rho\sigma}(q;k) = \Pi_{\rho\sigma\mu\nu}(k;q).$$

On montre aisément que les tenseurs $\Gamma_{\mu\nu}$ et $\Gamma'_{\rho\sigma}$ sont réels et symétriques. Seule la partie réelle de $\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}$, soit $\Pi^{(r)}_{\mu\nu\rho\sigma}$, telle que $\Pi^{(r)}_{\mu\nu\rho\sigma} = \Pi^{(r)}_{\nu\mu\sigma\rho}$, contribue

donc. La forme générale d'un tel tenseur est alors (nous supposons l'invariance par rapport aux réflexions d'espace) :

$$\begin{aligned}\Pi^{(r)}_{\mu\nu\rho\sigma}(q\,;\,k) = {} & a_1 g_{\mu\nu}g_{\rho\sigma} + a_2 g_{\mu\rho}g_{\nu\sigma} + a_3 g_{\mu\sigma}g_{\nu\rho} + b_1 g_{\mu\nu}q_\rho q_\sigma + \bar{b}_1 g_{\rho\sigma}k_\mu k_\nu + b_2 g_{\mu\nu}k_\rho k_\sigma \\ & + \bar{b}_2 g_{\rho\sigma}q_\mu q_\nu + b_3 g_{\mu\nu}(q_\rho k_\sigma + k_\rho q_\sigma) + \bar{b}_3 g_{\rho\sigma}(q_\mu k_\nu + k_\mu q_\nu) \\ & + b_4(g_{\mu\rho}q_\nu q_\sigma + g_{\nu\sigma}q_\mu q_\rho) + e_1(g_{\mu\sigma}q_\nu q_\rho + g_{\nu\rho}q_\mu q_\sigma) \\ & + \bar{b}_4(g_{\mu\rho}k_\nu k_\sigma + g_{\nu\sigma}k_\mu k_\rho) + \bar{e}_1(g_{\mu\sigma}k_\nu k_\rho + g_{\nu\rho}k_\mu k_\sigma) \\ & + b_5(g_{\mu\rho}q_\nu k_\sigma + g_{\nu\sigma}q_\mu k_\rho) + e_2(g_{\mu\sigma}q_\nu k_\rho + g_{\nu\rho}q_\mu k_\sigma) \\ & + b_6(g_{\mu\rho}q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma}q_\rho k_\mu) + e_3(g_{\mu\sigma}q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho}q_\sigma k_\mu) \\ & + c_1 q_\mu q_\nu q_\rho q_\sigma + \bar{c}_1 k_\mu k_\nu k_\rho k_\sigma + c_2 k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma + c_3 q_\mu q_\nu k_\rho k_\sigma \\ & + c_4 q_\mu q_\nu(q_\rho k_\sigma + q_\sigma k_\rho) + \bar{c}_4 k_\rho k_\sigma(q_\mu k_\nu + k_\mu q_\nu) \\ & + c_5 k_\mu k_\nu(q_\rho k_\sigma + k_\rho q_\sigma) + \bar{c}_5 q_\rho q_\sigma(q_\mu k_\nu + k_\mu q_\nu) \\ & + c_6(q_\mu k_\nu q_\rho k_\sigma + k_\mu q_\nu k_\rho q_\sigma) + e_4(q_\mu k_\nu k_\rho q_\sigma + k_\mu q_\nu q_\rho k_\sigma),\end{aligned}$$

où les coefficients sont des fonctions de q^2; k^2; $(q.k)$ qui dépendent du processus particulier envisagé. On a posé $\bar{a} \equiv a(k\,;\,q)$.

D'importantes restrictions proviennent de l'invariance de jauge :

$$q^\mu \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} = q^\nu \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} = k^\rho \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} = k^\sigma \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} = 0,$$

les 19 coefficients ci-dessus peuvent alors s'exprimer en fonction de 7 coefficients indépendants. Si l'on veut avoir la possibilité de garder ces 7 fonctions de base aussi dans le cas de photons réels ($q^2 = k^2 = 0$) sans introduire de singularités apparentes, on est amené à prendre comme choix de base : a_1; a_2; a_3; b_2; c_3; b_5; e_2. En tenant compte de $q_\mu \Gamma_{\mu\nu} = q_\nu \Gamma_{\mu\nu} = k_\rho \Gamma'_{\rho\sigma} = k_\sigma \Gamma'_{\rho\sigma} = 0$ et de la symétrie des tenseurs $\Gamma_{\mu\nu}$ et $\Gamma'_{\rho\sigma}$, nous obtenons finalement

$$\begin{aligned}\Gamma^{\mu\nu}\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}\Gamma'^{\rho\sigma} = \Gamma^{\mu\nu}\Big[& a_1 g_{\mu\nu}g_{\rho\sigma} + \frac{a_2+a_3}{2}(g_{\mu\rho}g_{\nu\sigma} + g_{\mu\sigma}g_{\nu\rho}) \\ & + \frac{k^2}{(q.k)^2}[a_1 + k^2 b_2]g_{\mu\nu}q_\rho q_\sigma + \frac{q^2}{(q.k)^2}[a_1 + q^2\bar{b}_2]g_{\rho\sigma}k_\mu k_\nu \\ & + \left[-\frac{a_2+a_3}{2(q.k)} + \frac{q^2k^2}{2(q.k)^2}(b_5+e_2)\right] \\ & \times [g_{\mu\rho}q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma}q_\rho k_\mu + g_{\mu\sigma}q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho}q_\sigma k_\mu] \\ & + \left[\frac{a_2+a_3}{(q.k)^2} + \frac{q^2k^2}{(q.k)^4}(a_1 + k^2 b_2 + q^2\bar{b}_2 + q^2k^2c_3)\right. \\ & \left. - \frac{2q^2k^2}{(q.k)^3}(b_5+e_2)\right]k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma\Big]\Gamma'^{\rho\sigma}.\end{aligned}$$

On a ainsi séparé les aspects cinématique et dynamique du problème, les coefficients a_1; (a_2+a_3); b_2; c_3; (b_5+e_2) jouant le rôle de cinq « facteurs-de-forme » pour la section efficace et exprimant la dynamique de la réaction (*fig.* 3) induite par les deux photons virtuels ([4]).

Après avoir établi ce résultat, nous allons en déduire la généralisation aux processus envisagés des méthodes covariantes de W. W.

La section efficace totale pour les processus de la figure 3 pour des photons réels non polarisés est

$$\sigma_\gamma = \pi^2(q.k)^{-1}[g^{\mu\nu}g^{\rho\sigma}\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}]_{(q^2=k^2=0)} = 2\pi^2(q.k)^{-1}(2a_1^{(0)} + a_2^{(0)} + a_3^{(0)}).$$

Si l'on est dans des conditions expérimentales telles que la contribution principale à la section efficace vient des transferts q^2 et k^2 petits (par exemple particules extrêmes-relativistes), l'extension de la version covariante de Gribov et coll. ([2]) de la méthode de W. W. consiste ici à négliger les termes en b_2, b_3, c_3, e_2 et à remplacer a_1; a_2; a_3 par leurs valeurs pour $q^2 = k^2 = 0$: $a_1^{(0)}$; $a_2^{(0)}$; $a_3^{(0)}$. Si nous posons

$$R_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv g_{\mu\nu} g_{\rho\sigma} + \frac{k^2}{(q.k)^2} g_{\mu\nu} q_\rho q_\sigma + \frac{q^2}{(q.k)^2} g_{\rho\sigma} k_\mu k_\nu + \frac{q^2 k^2}{(q.k)^4} k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma,$$

$$S_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} + g_{\mu\sigma} g_{\nu\rho} + \frac{2}{(q.k)^2} k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma - \frac{1}{(q.k)} [g_{\mu\rho} q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma} q_\rho k_\mu + g_{\mu\sigma} q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho} q_\sigma k_\mu],$$

la section efficace totale s'écrit dans cette approximation :

$$\sigma \simeq \frac{4\pi^2 [(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-\frac{1}{2}}}{(2s_1+1)(2s_2+1)} \int \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{d\vec{p}'_2}{(p'_2)_0} \frac{1}{q^4 k^4} \times \left[a_1^{(0)} \Gamma^{\mu\nu} R_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma'^{\rho\sigma} + \frac{a_2^{(0)} + a_3^{(0)}}{2} \Gamma^{\mu\nu} S_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma'^{\rho\sigma} \right].$$

Dans cette expression la dépendance en q^2 et k^2 est ainsi explicitement connue. La validité de cette approximation est, comme pour les méthodes citées plus haut, à étudier suivant la nature du vertex de la figure 3. Si nous introduisons d'autre part les vecteurs de polarisation d'un photon virtuel du genre espace $e_\mu^{(\lambda)}(\tau)$; $\lambda = 1, 2$ polarisations transverses; $\lambda = 3$ polarisations longitudinales, la section efficace totale pour le processus de la figure 3 est donnée par

$$\sigma_{\lambda\lambda'}(q^2; k^2; (q.k)) = 4\pi^2 [(q.k)^2 - q^2 k^2]^{-\frac{1}{2}} e^\mu_{(\lambda)}(q)\, e^\nu_{(\lambda)}(q)\, \Pi_{\mu\nu\rho\sigma} e^\rho_{(\lambda')}(k)\, e^\sigma_{(\lambda')}(k).$$

Cette expression donne l'interprétation physique des coefficients de $\Pi^{(r)}_{\mu\nu\rho\sigma}$. Le calcul avec l'expression générale de $\Pi^{(r)}_{\mu\nu\rho\sigma}$ que nous avons établi conduit en effet à

$$\sigma_{\perp\perp} \equiv \frac{1}{4} \sum_{\substack{\lambda=1,2 \\ \lambda'=1,2}} \sigma_{\lambda\lambda'} = N\left(a_1 + \frac{a_2 + a_3}{2}\right);$$

$$\sigma_{\perp\parallel} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1,2} \sigma_{\lambda 3} = \frac{N k^2}{(q.k)^2} (-q^2 a_1 + b_2 [(q.k)^2 - q^2 k^2]),$$

$$\sigma_{\parallel\parallel} \equiv \sigma_{33} = N \frac{q^2 k^2}{(q.k)^2} \left[\frac{q^2 k^2}{(q.k)^2} a_1 + (a_2 + a_3) - \frac{[(q.k)^2 - q^2 k^2]}{(q.k)^2} (k^2 b_2 + q^2 \bar{b}_2) + 2 \frac{[(q.k)^2 - q^2 k^2]}{(q.k)} (b_3 + e_2) + [(q.k)^2 - q^2 k^2]^2 \frac{c_3}{(q.k)^2} \right],$$

et $\sigma_{\parallel\perp}(q; k) = \sigma_{\perp\parallel}(k; q)$.

On a posé

$$N \equiv 4\pi^2 [(q.k)^2 - q^2 k^2]^{-\frac{1}{2}}.$$

Ces résultats permettent alors d'étendre la version covariante de V. Gorgé, M. Locher, H. Rollnik ([2]) de la méthode de W. W. pour un photon à notre problème à deux photons : la méthode de ces auteurs revient ici à poser dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus (q^2 et k^2 petits)

$$\sigma_{\parallel\parallel}(q^2; k^2; (q.k)) \simeq 0 \qquad \text{et} \qquad \sigma_{\perp\parallel}(q^2; k^2; (q.k)) \simeq 0.$$

Compte tenu de ces relations, la section efficace peut être donnée dans cette nouvelle approximation par une forme similaire à celle écrite ci-dessus avec maintenant :

$$R'_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv g_{\mu\nu}g_{\rho\sigma} + \frac{k^2 g_{\mu\nu} q_\rho q_\sigma}{[(q.k)^2 - q^2k^2]} + \frac{q^2 g_{\rho\sigma} k_\mu k_\nu}{[(q.k)^2 - q^2k^2]} + \frac{q^2k^2 k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma}{[(q.k)^2 - q^2k^2]^2},$$

$$S'_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv g_{\mu\rho}g_{\nu\sigma} + g_{\mu\sigma}g_{\nu\rho} + 2\frac{[(q.k)^2 - 2q^2k^2]}{[(q.k)^2 - q^2k^2]^2} k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma$$
$$- \frac{1}{(q.k)}[g_{\mu\rho}q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma}q_\rho k_\mu + g_{\mu\sigma}q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho}q_\sigma k_\mu].$$

Notons enfin qu'une meilleure approximation serait certainement de prendre comme valeur approchée de $(\Gamma^{\mu\nu}\Pi_{\mu\nu\rho\sigma}\Gamma'_{\rho\sigma})$ l'expression exacte établie ci-dessus avec le remplacement $a_1 \to a_1^{(0)}$; $a_2 \to a_2^{(0)}$; $a_3 \to a_3^{(0)}$; $b_2 \to b_2^{(0)}$; $c_3 \to c_3^{(0)}$; $b_5 \to b_5^{(0)}$; $e_2 \to e_2^{(0)}$. En effet, les fonctions $b_2^{(0)}$, $c_3^{(0)}$, $b_5^{(0)}$, $e_2^{(0)}$, telles que $q^2 = k^2 = 0$, présentent par rapport à b_2, c_3, b_5, e_2 la même simplification importante de calcul que σ_γ par rapport à a_1, a_2, a_3. D'autre part, on rend ainsi bien plus précise la dépendance explicite en q^2 et k^2.

Il est important de noter que ces approximations proposées ne sont pas équivalentes à l'emploi de l'ancienne méthode de W. W. [*cf.* Low ([3])] ni à la double application des versions covariantes pour un photon virtuel, méthodes qui conduisent à mettre en facteur $[2a_1^{(0)} + a_2^{(0)} + a_3^{(0)}]$ dans la section efficace.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.*, 88, 1934, p. 612; E. J. Williams, *Kgl. Dansk. Vid. Selsk.*, 13, n° 4, 1935.

([2]) D. Kessler et P. Kessler, *Nuo. Cim.*, 4, 1956, p. 601; P. Kessler, *Nuo. Cim.*, 17, 1960, p. 809; A. Badalyan, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 935; V. N. Gribov, V. A. Kolkunov, L. B. Okun et V. M. Shekhter, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 1308; V. Gorgé, M. Locher et M. Rollnik, *Nuo. Cim.*, 27, 1963, p. 928.

([3]) Notamment : Uberall, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. B 444; F. E. Low, *Ibid.*, 120, 1960, p. 582; V. V. Solov'ev et I. S. Tsukerman, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 15, 1962, p. 868, etc.

([4]) Une étude analogue pour l'échange d'un seul photon a été faite notamment par : I. Ya. Pomeranchuk et I. M. Shmushkevich, *Nucl. Phys.*, 23, 1961, p. 452; M. Gourdin, *Nuo. Cim.*, 21, 1961, p. 1094; S. M. Berman, *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. B 1249; S. D. Drell et J. D. Walecka, *Ann. of. Phys.*, 28, 1964, p. 18.

([5]) Si des graphes d'un autre type contribuaient, les résultats exposés concerneraient évidemment une partie seulement de la section efficace. Notons que pour les créations de paires ou d'un π^0, où cela se produit, les graphes envisagés ici sont prédominants.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une hypothèse de Mott et Massey concernant la forme asymptotique d'une solution d'une équation intégrale d'un problème de diffusion à trois corps.* Note (*) de M. **Luc Dagens**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Il est montré que l'équation intégrale de Mott et Massey pour la diffusion d'une particule par un système lié de deux particules (dont l'une est identique à la particule incidente) admet une infinité de solutions qui ne vérifient pas l'hypothèse de Mott et Massey concernant la forme asymptotique du terme d'échange.

Nous allons montrer l'inexactitude d'une hypothèse de Mott et Massey concernant la forme asymptotique du terme d'échange d'une solution de leur équation intégrale (1) pour la diffusion électron-hydrogène ou neutron-deutéron. La fonction d'onde ψ qui décrit la diffusion d'une particule incidente 1 par un système lié de deux particules 2 et 3 (par exemple, 1 et 2 sont des neutrons et 3 un proton, pour la diffusion neutron-deutéron) est une solution de l'équation intégrale de Mott et Massey [(1), (2)].

$$(1)\qquad \psi = \psi_0 + G(V_{12} + V_{13})\psi,$$

$$(2)\qquad G = (E + i\varepsilon - T - V_{23})^{-1},$$

$$(E - T - V_{23})\psi_0 = 0,$$

où ψ_0 représente l'onde initiale, produit de la fonction d'onde du deutéron $u(r)$ et d'une onde plane $\exp i\vec{Q}.\vec{R}$ décrivant le mouvement de la particule incidente 1; toute solution de (1) vérifie la condition aux limites

$$(3)\qquad \int d\vec{r}\, u(r)^* \psi \sim e^{i\vec{Q}.\vec{R}} + \frac{e^{iQR}}{R} f(\hat{R}).$$

On suppose l'hamiltonien H symétrique en 1 et 2 : la réaction d'échange conduisant au système lié 1-3 est possible. Mott et Massey ont fait l'hypothèse suivante : la solution de l'équation (1) (implicitement supposée unique) ne comporte que des ondes sortantes dans la voie d'échange, c'est-à-dire que

$$(4)\qquad \int d\vec{r}'\, u(\vec{r}')^* \psi \sim \frac{e^{iQR'}}{R'} f'(\hat{R}') \qquad (R' \to \infty),$$

où

$$\vec{r}' = P_{12}\,\vec{r} = P_{12}(\vec{x}_3 - \vec{x}_2) = \vec{x}_3 - \vec{x}_1,$$

$$\vec{R}' = P_{12}\vec{R} = \vec{x}_2 - \frac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2}{m_1 + m_2},$$

(P_{12} permute les particules 1 et 2).

Nous allons montrer que si l'on admet l'existence d'une solution (1) qui vérifie (4), alors l'équation intégrale (1) admet une infinité de solu-

tions dont aucune ne vérifie la condition aux limites (4) : l'hypothèse de Mott et Massey est donc inexacte.

La fonction d'onde ψ vérifiant (1) est une solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left(E - T - \sum_{i<j} V_{ij}\right)\psi = 0, \tag{5}$$

l'hamiltonien commutant avec P_{12}, qui permute les particules 1 et 2, la fonction $P_{12}\,\psi$ vérifie aussi (5); définissons ψ' par

$$\psi' = P_{12}\psi - G(V_{12} + V_{13})\,P_{12}\psi; \tag{6}$$

multipliant par $E - T - V_{23}$ on trouve que ψ' est une solution (bornée) de

$$(E - T - V_{23})\,\psi' = 0; \tag{7}$$

d'après (4) et (6), ψ' ne comporte que des ondes sortantes en 1; or l'équation (7) ne possède pas de solution bornée sans ondes entrantes en 1 [car le flux de particule 1 passant à travers toute surface fermée doit être nul, et l'équation (7) ne peut posséder de solution représentant une particule 1 liée] : (6) et (7) ne sont compatibles que si $\psi' = 0$ et l'on a

$$P_{12}\psi = G(V_{12} + V_{13})\,P_{12}\psi. \tag{8}$$

On trouve ainsi que l'équation homogène associée à (1) admet une solution non nulle, ce qui prouve que la solution de (1) n'est pas unique; en fait, toute fonction de la forme

$$\psi_a = \psi + a\,P_{12}\psi$$

vérifie l'équation de Mott et Massey (1), mais non la condition aux limites (4), pour $a \neq 0$.

Remarquons que Moses [3] et Altschuler [4] ont déduit l'équation (8) de la seule équation (1), sans utiliser, comme nous l'avons fait, la condition (4) : leur démonstration est nécessairement fausse puisque si ψ vérifie (1) et (8), alors ψ_a vérifie (1) sans vérifier (8), pour $a \neq 0$.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) MOTT et MASSEY, *Theory of atomic collisions*, 2e éd.

(2) T.-Y. WU et T. OHMURA, *Quantum Theory of Scattering*, Prentice-Hall, Inc., p. 185 et suiv.

(3) H. E. MOSES, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 185.

(4) S. ALTSCHULER, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1167 et 92, 1953, p. 1157.

(*Commissariat à l'Energie Atomique, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Influence des couches* $N \pm 2$ *sur les transitions* E 1 *dans les noyaux impairs de la région des terres rares.* Note (*) de M. **Robert Piepenbring**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu ([1]) que le modèle de Nilsson ([2]) ne permet pas de donner une explication entièrement satisfaisante de toutes les transitions E 1 à une particule actuellement observées dans les noyaux impairs de la région des terres rares. L'écart avec l'expérience est particulièrement grand pour les quatre transitions $\Delta K = \pm 1$ observées dans les noyaux ^{175}Lu, ^{177}Lu, ^{173}Yb, ^{177}Hf, où le rapport F_N de la probabilité de transition théorique à la probabilité expérimentale est de l'ordre de quelques centaines. Une étude précédente ([3]) a, en outre, montré que le désaccord n'était que faiblement réduit lorsqu'on tient compte des effets dus aux corrélations de paires. L'objet de la présente Note est de montrer la sensibilité des facteurs F_N par rapport aux fonctions d'onde de Nilsson. Pour cela nous nous limiterons à introduire un mélange de fonctions d'onde en traitant par perturbation le terme :

$$H_\delta = -\frac{4}{3}\sqrt{\frac{\pi}{5}}\,\delta\hbar\omega_0 r^2 Y_{20}$$

entre des états dont les nombres quantiques principaux diffèrent de 2 (ces termes ayant été négligés dans la diagonalisation numérique de Nilsson).

Lorsqu'on tient compte de ce mélange de configuration, la fonction d'onde ψ décrivant un état caractérisé par $|K, \pi(Nn_z\lambda)\rangle$ s'écrit :

$$\psi = \alpha_0 |K\pi(Nn_z\lambda)\rangle + \sum_{N'n'_z} \alpha_{n'_z} |K\pi(N'n'_z\lambda')\rangle, \qquad \text{avec} \quad N' = N \pm 2.$$

Les éléments de matrice de transition E 1 se calculent aisément en utilisant pour l'état initial et l'état final l'expression ci-dessus.

Chacun des états $|K\pi(Nn_z\lambda)\rangle$ est développé sur la base des fonctions propres $|Nl\lambda\Sigma\rangle$ de l'oscillateur harmonique sphérique :

$$|K\pi(Nn_z\lambda)\rangle = \sum_l A_{l,K-\frac{1}{2}} \left|N, l, K-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + A_{l,K+\frac{1}{2}} \left|N, l, K+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle.$$

Les coefficients $A_{l\lambda}$ de ce développement sont donnés par Nilsson ([2]) et Mottelson ([4]). Il est à remarquer en outre, que nous avons utilisé ici, comme dans l'étude ([3]), une charge effective différente pour les neutrons et les protons.

Dans le calcul de la probabilité de transition théorique on obtient alors une combinaison linéaire d'éléments de matrice de la forme :

$$\langle IK, 1K'-K \mid I'K'\rangle \sum_{ll'} \langle N'l' \mid r \mid Nl\rangle \langle l'0, 10 \mid l0\rangle \sum_{\lambda\lambda'} a_{l\lambda} a_{l'\lambda'} \langle l\lambda, 1K'-K \mid l'\lambda'\rangle$$

pondérés par les coefficients α.

Nous avons étudié sept transitions :

— les quatre transitions déjà citées où $F_N > 100$;

— la transition $\Delta K = 0$ de ^{173}Yb bien expliquée par le modèle de Nilsson

— et deux transitions ayant un F_N intermédiaire entre ces deux cas extrêmes.

Pour simplifier les calculs numériques nous avons adopté pour tous les noyaux étudiés une valeur unique $\eta = 6$ du paramètre de déformation.

Les résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Noyaux.	Transition.	F_{Nilsson}.	F_N (notre calcul).
^{173}Yb.............	7/2 — (514) → 7/2 + (633)	1,07	1,42
^{173}Yb.............	7/2 + (633) → 5/2 — (512)	296	31
^{175}Lu.............	9/2 — (514) → 7/2 + (404)	227	128
^{177}Lu.............	9/2 — (514) → 7/2 + (404)	286	161
^{177}Hf.............	9/2 + (624) → 7/2 — (514)	623	300
^{179}Hf.............	7/2 — (514) → 9/2 + (624)	8,3	4,0
^{181}Ta.............	9/2 — (514) → 7/2 + (404)	35,4	19,9

Les couches $N \pm 2$ semblent avoir peu d'influence sur la transition $\Delta K = 0$ de ^{173}Yb bien expliquée par le modèle de Nilsson. Pour les autres cas étudiés, l'effet de ces couches est plus important et réduit l'écart avec l'expérience. Il nous semble donc que, dans une étude plus raffinée, utilisant un potentiel plus réaliste que celui de Nilsson, il soit nécessaire de tenir compte de ces couches $N \pm 2$ avant la diagonalisation conduisant à la détermination des valeurs propres et des fonctions propres de l'hamiltonien. L'étude du spectre d'énergies qui en découle nous semble particulièrement intéressante.

(*) Séance du 15 juillet 1964.

(1) M. Vergnes, *Nuclear Physics*, 39, 1962, p. 273; G. A. Vartapetyan, Z. A. Petrosyan et A. G. Khudaverdyan, *J. E. T. P.* (Soviet Physics), 14, 1962, p. 1213.

(2) S. G. Nilsson, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 29, n° 16, 1955.

(3) G. Monsonego et R. Piepenbring, *Nuclear Physics*, 1964 (à paraître).

(4) B. R. Mottelson et S. G. Nilsson, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, 1, n° 8, 1959.

(*Département de Physique théorique, Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Contribution à la mesure des températures superficielles*. Note (*) de MM. **Jacques Huetz**, **Jean-Pierre Leroux** et **Georges Palazy**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les singularités relevées [(1), (2)] dans la mesure des températures superficielles d'échantillons métalliques soumis à un flux thermique ont inspiré des théories [(3), (4)] et suscité plusieurs publications [(5), (6), (7)]. La présente Note est une contribution à ces études.

Le repérage de la température superficielle d'un échantillon métallique peut s'effectuer à partir de deux fils de matériaux différents et reliés à la surface de l'échantillon.

Les anomalies les plus faibles ont été relevées au moyen de couples thermoélectriques, dont les fils étaient joints à la surface de l'échantillon en des points séparés par pincement (6) ou sertissage (7).

De tels montages, qui correspondent au schéma de la figure 1 *a*, fournissent une f. é. m. thermoélectrique dont l'expression, établie en considérant le circuit de surface, peut s'écrire

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} E = e(A, B, \theta_0, \theta_1) + e(M, B, \theta_1, \theta_2) \\ \text{ou} \\ E = e(A, B, \theta_0, \theta_2) + e(M, A, \theta_1, \theta_2), \end{array}\right.$$

avec les notations suivantes :

(A) et (B), métaux du couple thermoélectrique;

(M), métal de l'échantillon;

θ_0, température des bornes P, Q de l'appareil de mesure;

θ_1 et θ_2, températures de jonction (A)-(M) et (B)-(M);

$e(A, B, \theta_0, \theta_1)$, f. é. m. fournie par un couple (A)-(B) fonctionnant dans les conditions d'étalonnage entre les températures θ_0 et θ_1.

Si les fils du thermocouple de surface sont joints séparément à l'échantillon par brasure ou soudure au moyen d'un métal intermédiaire (I), selon le schéma de la figure 1 *b*, on obtient une f. é. m. thermoélectrique qui peut s'écrire :

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{l} E = e(A, B, \theta_0, \theta_1) + e(I, B, \theta_1, \theta_2) \\ \text{ou encore} \\ E = e(A, B, \theta_0, \theta_2) + e(I, A, \theta_1, \theta_2), \end{array}\right.$$

θ_1 et θ_2 désignant, cette fois, les températures de jonction (A)-(I) et (B)-(I).

Les relations (1) et (2) montrent qu'on ne peut espérer atteindre la température de surface θ_s dans des cas autres que ceux où $\theta_1 = \theta_2 = \theta_s$. Cela implique deux conditions :

— les points de jonction doivent appartenir à la surface de l'échantillon;

— les températures de jonction ne doivent pas être perturbées par la présence des fils.

Si l'effet de surface n'affecte qu'une très mince couche superficielle, la première condition proscrit, *a priori*, tous les montages à fils pincés ou sertis directement sur l'échantillon pour la détermination de θ_s.

Fig 1. (a) Fils pincés ou sertis. (b) Fils soudés par l'intermédiaire d'un métal (1).

Fig 2. Préparation de la jonction. Etat définitif après usinage.

Fig 3. Montage des fils du thermocouple de surface.

Fig 4. Montage du Thermocouple de masse T C m.

Le montage décrit ci-dessus tend à satisfaire aux deux conditions précédemment énoncées.

Les fils de thermocouple fer-constantan de diamètre 0,2 mm sont reliés à deux pièces respectivement en fer et constantan de *caractéristiques*

thermoélectriques identiques à celles du fil en contact. La forme de ces pièces et leur jonction avec l'échantillon sont schématisées sur la figure 2.

Le montage est achevé par serrage des extrémités des fils dans les fentes des deux ergots (*fig.* 3), ce serrage établit donc le contact entre deux pièces de nature identique quant à la matière constitutive.

Les échantillons métalliques étudiés sont des disques de laiton ou d'acier de 40 mm de diamètre, d'épaisseur $l = 10$ mm, montés à l'intérieur d'anneaux de garde. Un thermocouple « de masse » (TC_m), de même nature que le précédent, est monté sur l'axe de l'échantillon à $d = 1,5 \pm 0,3$ mm de la surface comme l'indique la figure 4. Le flux calorifique absorbé par l'échantillon provient par rayonnement et par convection naturelle d'une plaque chauffante placée en dessous de l'échantillon.

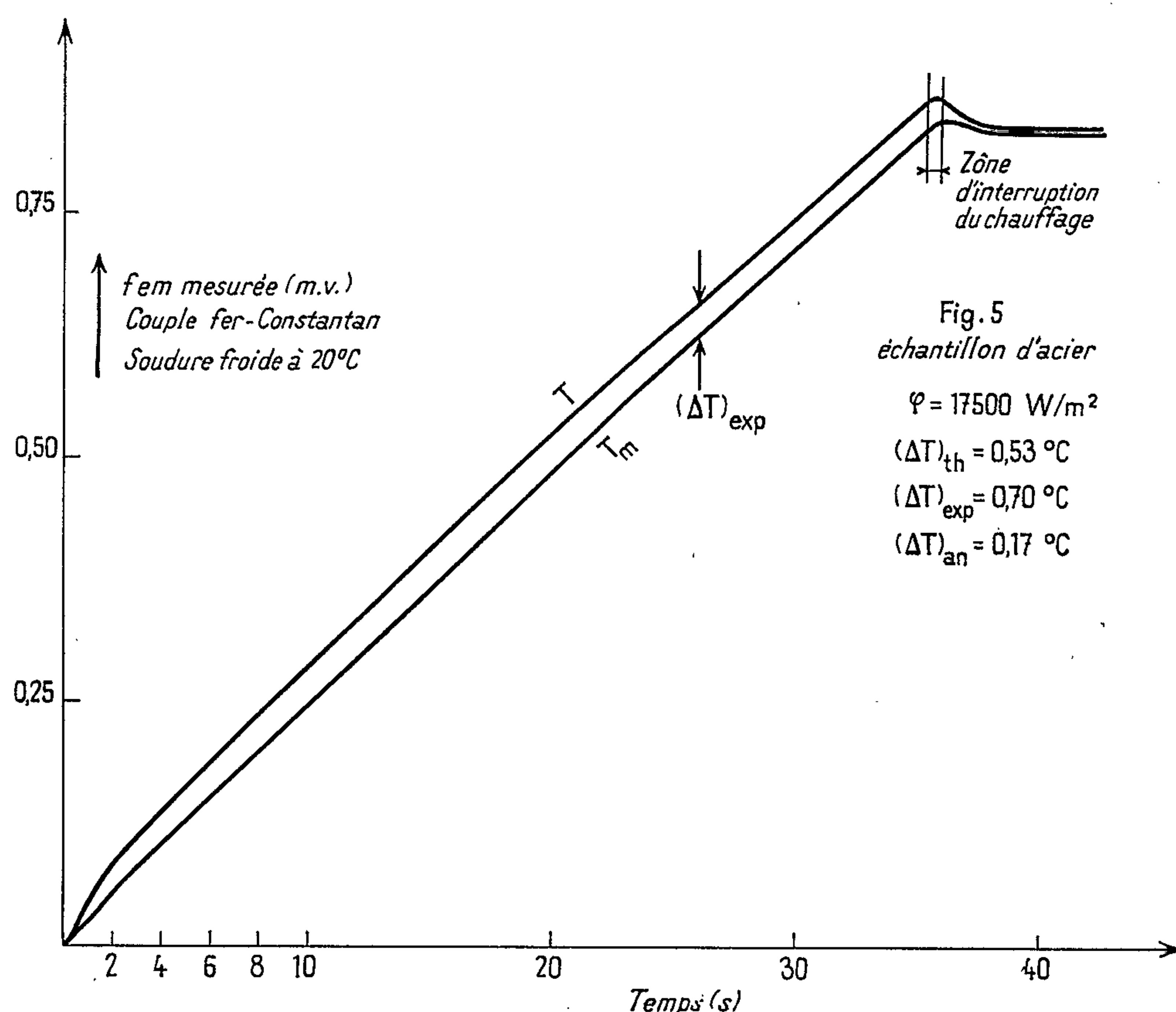


Fig. 5
échantillon d'acier
$\varphi = 17500$ W/m²
$(\Delta T)_{th} = 0,53$ °C
$(\Delta T)_{exp} = 0,70$ °C
$(\Delta T)_{an} = 0,17$ °C

En désignant par φ la densité de flux absorbée par l'échantillon, T_m la température de masse, T la température « de surface » déterminée expérimentalement et par $(\Delta T)_{th}$ l'écart théorique en régime d'échauffement linéaire entre la température de surface et la température à la profondeur de TC_m, on a

$$(\Delta T)_{th} = d\left(1 - \frac{d}{2l}\right)\frac{\varphi}{\lambda} = 1,39 . 10^{-3}\frac{\varphi}{\lambda} \quad (\text{M. K. S.}),$$

λ étant la conductivité thermique de l'échantillon

$$\Delta T_{exp} = T - T_m,$$

l'échauffement anormal sera

$$(\Delta T)_{an} = \Delta T_{exp} - \Delta T_{théo}.$$

On obtient des résultats dont la figure 5 et le tableau suivant donnent un aspect typique.

	Échantillon de laiton. $\lambda = 110$ W/m°C.				Échantillon d'acier. $\lambda = 46$ W/m°C.			
φ (W/m²)............	15 000	19 000	21 000	24 500	10 600	14 800	17 200	17 600
$(\Delta T)_{th}$(°C) (à 20 % près).	0,19	0,24	0,26	0,31	0,32	0,45	0,52	0,53
$(\Delta T)_{exp} = T - T_m$.....	0,35	0,4	0,6	0,75	0,30	0,5	0,55	0,70
$(\Delta T)_{an}$...............	0,16	0,16	0,34	0,44	−0,02	0,05	0,03	0,17

On notera le caractère infime de l'écart anormal $(\Delta T)_{an}$ dont l'ordre de grandeur est celui des incertitudes de mesure.

Dans le cas d'un échantillon d'acier, dont la valeur de la conductivité thermique se place entre celle du constantan et celle du fer, on observe systématiquement un $(\Delta T)_{an}$ plus petit qu'avec le laiton. Avec ce dernier point, on aborde la critique du montage : l'hétérogénéité de matière du voisinage de la jonction. En effet, la température de l'échantillon est d'autant plus perturbée au voisinage de la jonction que la conductivité thermique et le facteur d'absorption de la pièce soudée sont éloignés des valeurs qui caractérisent l'échantillon. Des expériences de ce type sont poursuivies en réduisant le volume « des pièces », les différences de conductivités thermiques des matériaux et en accroissant les valeurs du flux.

Les singularités des mesures de températures superficielles sont considérablement modifiées suivant les types de montages utilisés.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) J. Jacq et M. Chateau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3011 et 3201.

(2) J. Jacq, *Journées internationales de la Transmission de la Chaleur*, I. F. C. E., Paris, juin 1961.

(3) R. Lucas, *Journées internationales de la Transmission de la Chaleur*, I. F. C. E., Paris, juin 1961.

(4) L. Kaiser, *Revue générale de Thermique*, 5, 1962, p. 21.

(5) P. Thureau, Cabannes, Larcher et Benoist, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 440.

(6) H. Bouissou et H. Cordier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1296.

(7) C. Bonnet et R. Morin, *Rapport Euratom*, Eur 237, *f*, 1963.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mesure de la densité d'un plasma par un laser à gaz.* Note de M. **Claude Gormezano**, transmise par M. Francis Perrin.

On décrit et discute la mesure de la densité électronique d'un plasma créée par une compression azimutale, au moyen d'un interféromètre dont la source est un laser à gaz (Ne-He).

Une des applications les plus intéressantes des lasers en tant qu'instruments de diagnostic des plasmas, semble être la mesure de la densité d'un plasma. La méthode interférométrique décrite dans cette Note, présente, sur les interférométries optiques classiques basées sur l'utilisation des interféromètres de : Mach-Zehnder, Michelson et autres, l'avantage que le laser peut être son propre détecteur. Cette méthode est analogue à celle décrite par Ashby et Jephcott d'une part ([1]), Gérardot et Verdeyen, d'autre part ([2]).

Le faisceau qui sort d'un côté du laser (*fig.* 1) traverse le plasma. On se sert, de préférence, de la sortie côté miroir plan (M_2) car le faisceau est mieux collimaté que du côté miroir sphérique (M_1). Ce faisceau est renvoyé par un miroir (M_3) plan ou sphérique dans le laser. Le plasma se trouve ainsi au sein d'une deuxième cavité résonnante ($M_2 - M_3$) à coefficient de surtension élevé. Cette cavité renvoie un certain signal dans le laser, signal dont la phase influe sur l'amplitude du faisceau laser qui sort en M_1. Les fréquences de résonance de la cavité dépendent de l'indice de réfraction du plasma. Tout changement de l'indice de réfraction du plasma, excite dans la cavité une suite de résonances à la fréquence laser. La phase du signal renvoyé par la cavité $M_2 - M_3$, variant au voisinage d'une résonance, l'amplitude du faisceau sortant en M_1 passe par un maximum chaque fois qu'on traverse une résonance. Le nombre de ces résonances permet de calculer l'indice de réfraction du plasma et par suite, sa densité électronique.

Les conditions de résonance dans une cavité optique, ont été calculées par de nombreux auteurs, notamment par Boyd ([4]), Soohoo ([5]).

D'après les calculs de Boyd, Gordon et Kogelnik ([3]), les conditions de résonance pour un mode T. E. M. (m, p, q) peuvent s'écrire :

$$\frac{2nd}{\lambda_0} = \left[q + \frac{1}{\pi}(1 + m + p) \cos^{-1}\left(1 - \frac{L}{b_3}\right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

n, indice de réfraction du milieu M_2, M_3; d, longueur du milieu d'indice n; λ_0, longueur d'onde du laser; L, longueur de la cavité M_2, M_3; b_3, rayon de courbure du miroir M_3.

D'autre part, l'indice de réfraction est lié aux caractéristiques du plasma par la relation suivante :

$$n = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

si $\omega_p^2/\omega^2 \ll 1$, on a

$$n = 1 - \frac{1}{2}\frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{1}{2}\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}\frac{1}{\omega^2},$$

où N est la densité électronique du plasma.

Quand la densité du plasma varie :

$$N = \frac{4\pi^2 c^2}{e^2}\frac{m\varepsilon_0}{\lambda_0}\frac{1}{d}\left[\Delta q + \frac{1}{\pi}(\Delta m + \Delta p)\cos^{-1}\left(1 - \frac{L}{b_3}\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

a. Dans le cas d'un miroir plan, les modes transversaux ne peuvent être résolus.

b. Avec un miroir sphérique, le système est plus sensible puisqu'on peut alors bénéficier des modes transversaux. Si nous prenons $L/b_3 = 1/2$ la sensibilité est multipliée par 4.

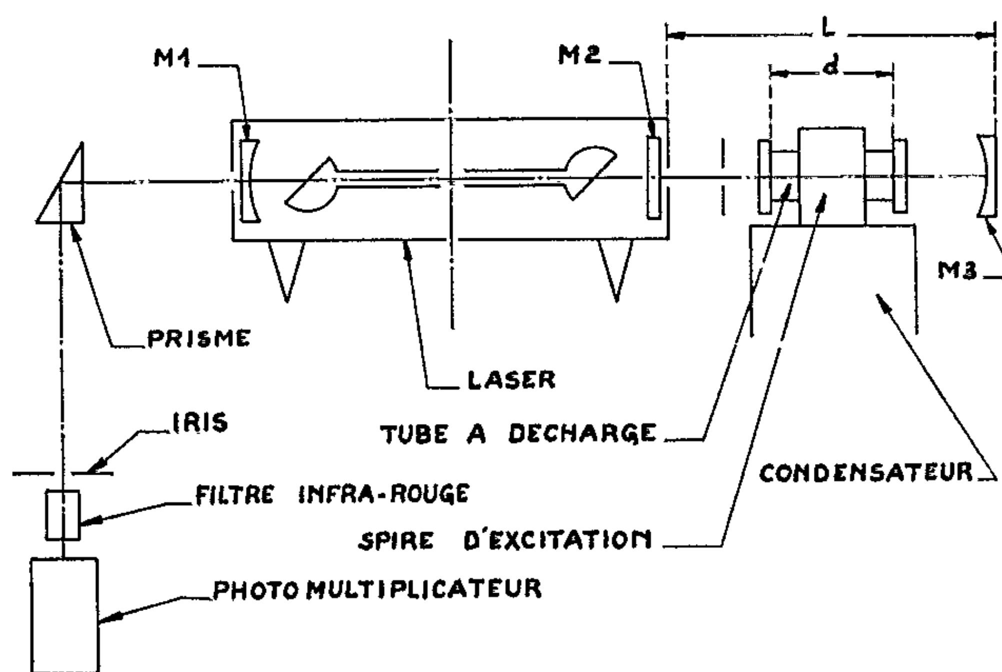


Fig. 1. — Schéma du montage.

Résultats expérimentaux. — Nous nous sommes servis d'un laser à gaz hélium-néon, délivrant un faisceau laser sur 6 328 Å et sur 11 523 Å.

Nous avons d'abord testé la méthode en faisant varier la pression à l'intérieur d'un tube. La longueur d'onde utilisée est de 6 328 Å. Le nombre de franges que nous avons pu observer aussi bien avec un miroir plan qu'avec un miroir sphérique est en bon accord avec le calcul (*fig.* 2). Pour ces mesures, il a fallu parfaitement se protéger des vibrations, qui, si elles se retrouvent sur le miroir, donnent des interférences.

Nous avons ensuite étudié un plasma d'hydrogène à fortes pressions (de 0,5 à quelques millimètres de mercure). Ce plasma est obtenu par

la décharge d'un gros condensateur (2,5 μF chargé à 20 kV) à travers une monospire massive qui entoure le tube à décharge long de 10 cm. Les hublots de ce tube sont en quartz poli de bonne qualité de manière à ne pas trop diminuer le coefficient de surtension de la cavité. La cavité mesure 50 cm de

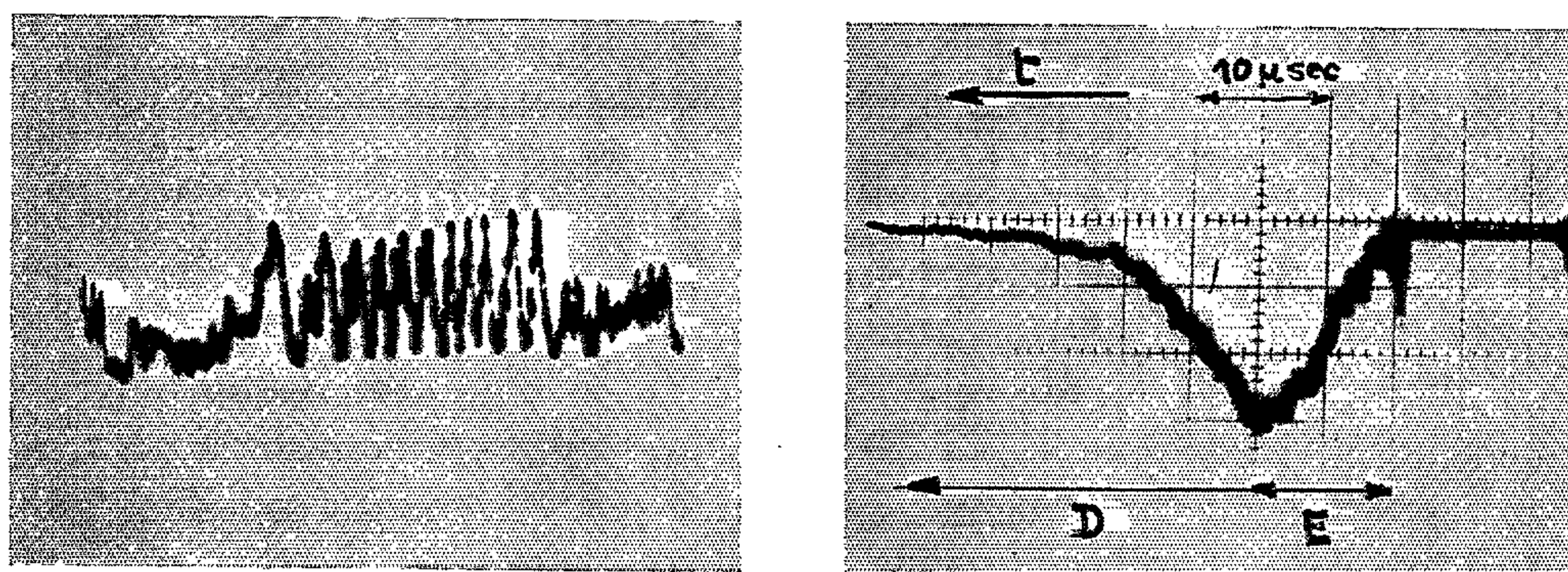


Fig. 2.
Étalonnage de l'interféromètre.
Franges obtenues par variation de pression de 250-760 mm de mercure.
Pulse de lumière émis par le plasma (striction azimutale).
E, phase d'excitation; D, phase de déionisation.

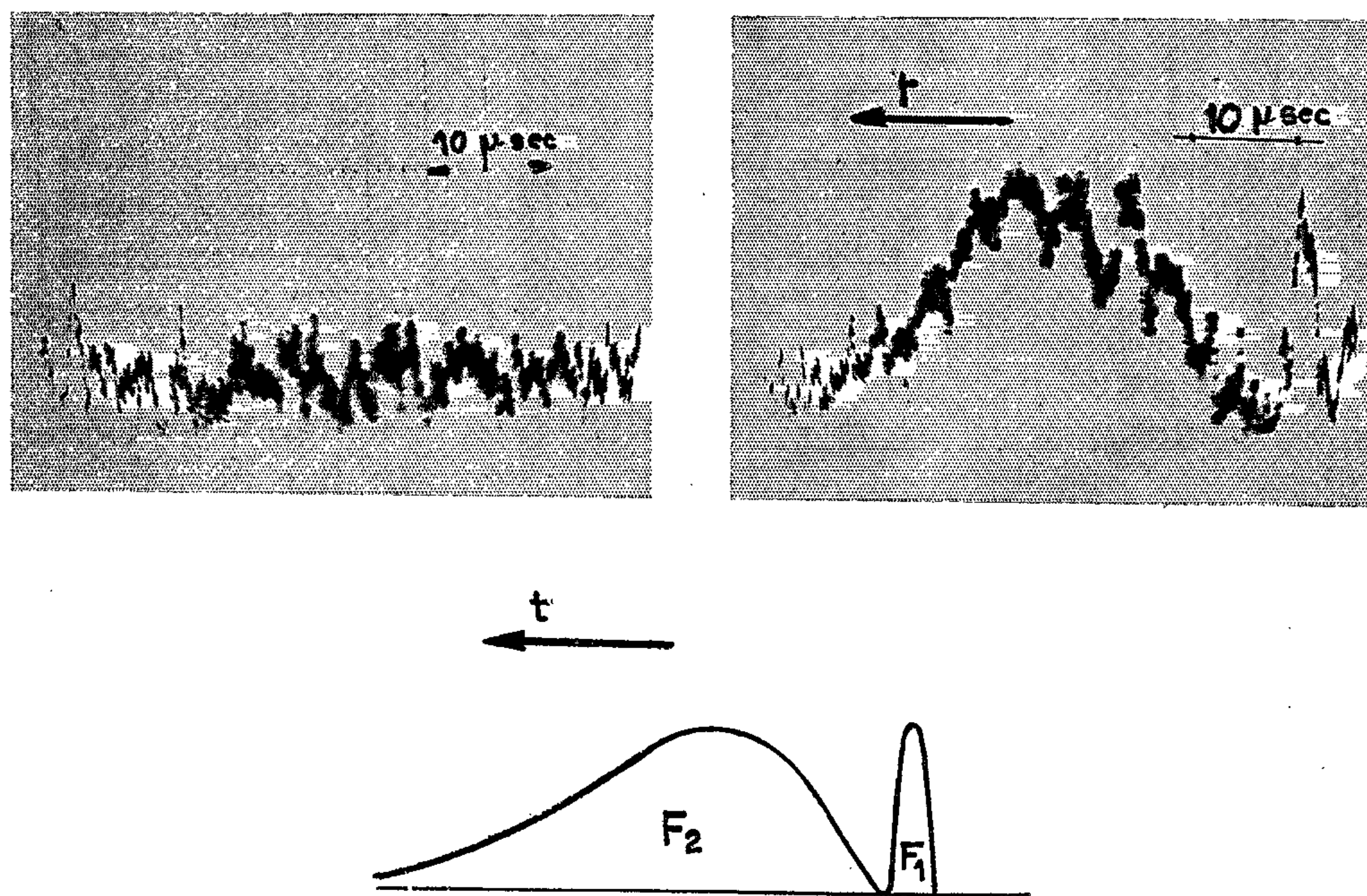


Fig. 3.
Bruit du photomultiplicateur.
Interférogramme expérimental avec la source. $\lambda = 1{,}1\ \mu$.
Interférogramme théorique.
F_1, Frange d'excitation, phase compression;
F_2, Frange de déionisation, phase recombinaison.

long et le rayon de courbure du miroir M_3 est de 1 m, ce qui donne bien un rapport $L/b_3 = 1/2$. La longueur d'onde utilisée est 1,15 μ. A la sortie du laser (*fig.* 1) nous avons mis un prisme à réflexion totale de manière à éloigner le photomultiplicateur du condensateur pour pouvoir éliminer le plus possible les parasites électriques. Nous avons utilisé un photomultiplicateur R. C. A. 7102 à cathode S_1 qui permet encore d'observer la longueur d'onde du laser mais qui, malheureusement, a un très mauvais rapport signal/bruit. Il faut, d'autre part, parfaitement se protéger de la lumière parasite issue du plasma. Pour cela, nous avons mis un certain nombre d'iris d'une part et, d'autre part, un filtre infrarouge. N'ayant pu disposer d'un filtre interférentiel centré sur 1,15 μ nous nous sommes servis d'un mélange d'iode et de sulfure de carbone qui coupe le visible jusqu'à 1,1 μ. Cette bande, encore trop large, nous a conduit à n'utiliser comme gaz que de l'hydrogène, les autres gaz émettant trop de lumière entre 1 et 1,2 μ. Cet inconvénient peut être supprimé par l'emploi d'un filtre interférentiel.

Nous avons pu observer ainsi une frange d'excitation et une frange de désionisation de plus longue durée, ce qui est normal à cause de la pression (2 mm de mercure). L'observation de cette frange est parfaitement reproductible. La densité moyenne de ce plasma est donc :

$$d = 10\ \text{cm}, \qquad \frac{L}{b_3} = \frac{1}{2}, \qquad \lambda_0 = 11\,523\ \text{Å}, \qquad N = 2,5.10^{15}\ \text{e/cm}^3.$$

La précision de la mesure peut être accrue considérablement avec un plus grand nombre de franges. Cette méthode semble donc être une méthode assez simple, assez sûre et peu coûteuse pour mesurer la densité des plasmas denses.

La même méthode, utilisée avec la raie 3,39 μ du même laser (au prix d'une augmentation de sa puissance) permettrait la mesure d'une densité de limite inférieure de $2,8.10^{14}$ e/cm^3 pour une longueur de plasma de 18 cm. On rejoint ainsi la limite supérieure des densités mesurables avec un interféromètre hyperfréquence utilisant une source de $\lambda = 2$ mm. Ajoutons enfin que la méthode ne présente pas les incertitudes relatives aux mesures par sonde de Langmuir quand elles sont utilisées dans un plasma dense et pulsé.

(1) ASHBY et JEPHCOTT, *Appl. Phys. Lett.*, juillet 1963.
(2) GERARDOT et VERDEYEN, *Appl. Phys. Lett.*, octobre 1963.
(3) BOYD, GORDON et KOGELNIK, *Bell Syst. Tech. J.*, 40, 1961, p. 489 et 41, 1962, p. 1347.
(4) BOYD, *Quantum Elec. Proc. of the third Intern. Congress.*
(5) SOOHOO, *Proc. I. E. E. E.*, janvier 1963.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Services de Physique appliquée.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Variations de la largeur de bande interdite présentée par des couches minces d'arséniure de gallium.* Note (*) de MM. **Santo Martinuzzi** et **Joseph Decque**, transmise par M. Louis Royer.

Introduction. — L'étude de la transmission optique dans le proche infrarouge présentée par des couches minces d'arséniure de gallium a mis en évidence un déplacement du minimum de transmission vers les courtes longueurs d'onde lorsque la température de préparation dépasse 300°C. Ce phénomène impliquant une modification de la largeur de bande interdite, nous avons essayé de mettre en évidence cette variation par des mesures photoélectriques utilisant l'effet photovoltaïque anormal présenté par des couches minces évaporées obliquement.

Préparation des couches minces et dispositif d'étude. — La méthode de préparation, par évaporation des éléments constituants, ou par évaporation flash, a déjà été décrite [(1), (2)]. Les facteurs de transmission et de réflexion dans le rouge et le proche infrarouge ont été déterminés avec un spectrophotomètre à double faisceau utilisé pour chaque couche au maximum de sa résolution.

Les mesures photoélectriques ont été faites en utilisant une lampe à xénon de 500 W, ou une lampe à arc de 300 W, accouplées à une série de filtres interférentiels. Les éclairements monochromatiques ont été mesurés

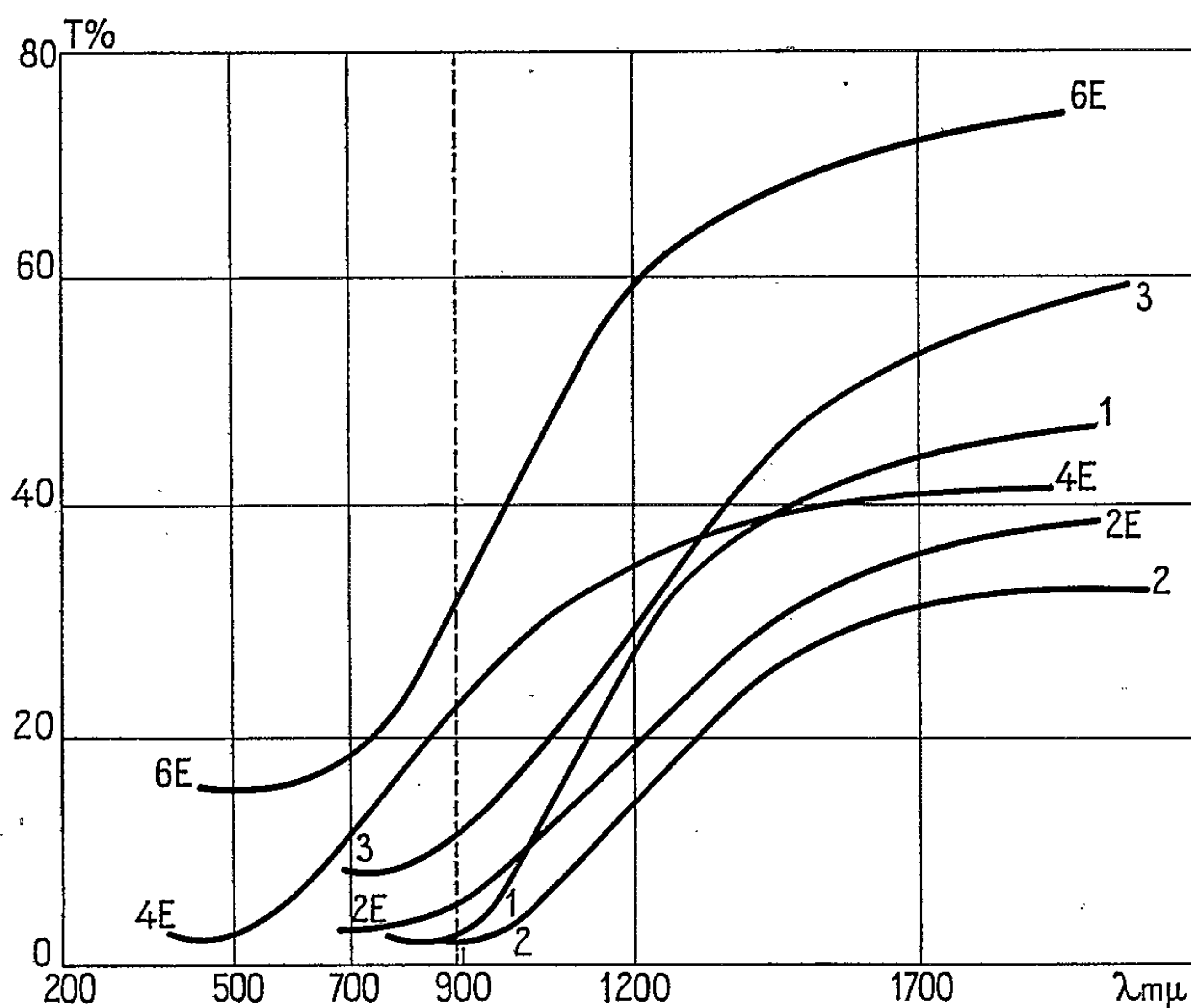


Fig. 1.

par des cellules photoélectriques ou thermoélectriques préalablement étalonnées.

L'effet photovoltaïque anormal a été mesuré avec un électromètre Keithley, le choix d'un tel appareil étant imposé par la très faible valeur des réponses en éclairement monochromatique, et par la forte résistance des couches utilisées ([3]).

Résultats. — Pour une température de préparation inférieure à 300°C, la variation du facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde dans le rouge et le proche infrarouge, présentée par des couches minces

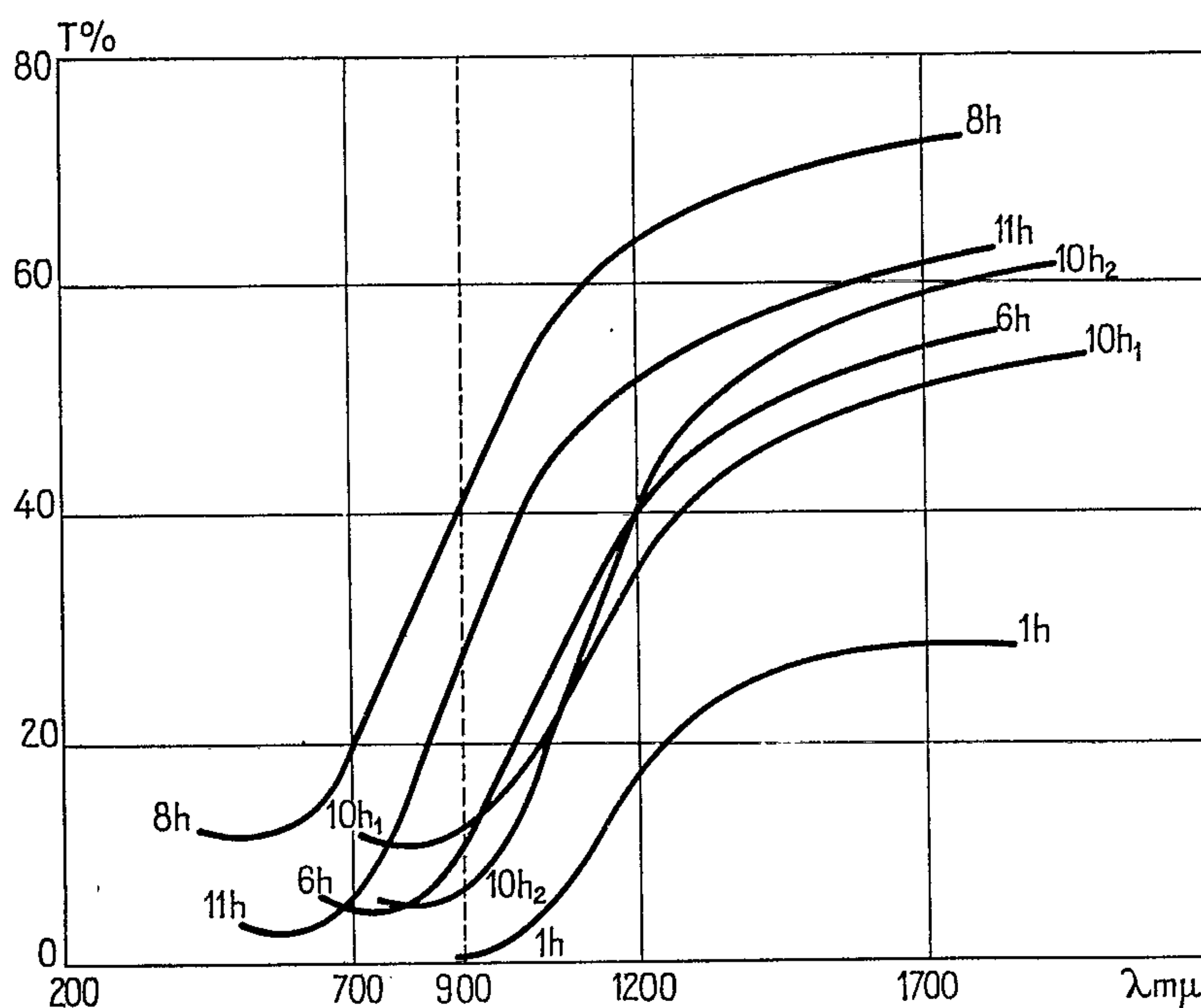


Fig. 2.

d'arséniure de gallium d'épaisseur voisine de 1 μ est semblable à celle obtenue pour le matériau massif ([1]), ce qui implique une largeur de bande interdite de l'ordre de 1,40 eV.

Pour une température de préparation supérieure, on constate un déplacement du minimum de transmission vers les courtes longueurs d'onde, qui est d'autant plus élevé que l'épaisseur des couches est plus faible.

Les résultats obtenus sont consignés dans les figures 1, 2 et 3 pour des couches dont les caractéristiques essentielles sont consignées dans le tableau I.

Craignant une altération du matériau à cause de l'élévation de température, nous avons fait analyser les couches aux rayons X ([4]).

Les résultats ont confirmé la seule présence d'arséniure de gallium.

TABLEAU I.

Couche.	Nature du support.	Température du support (°C).	Épaisseurs (μ).	Mode d'évaporation.
1	Silice	350	1,50	Évaporation éléments constituants
2	Verre	395	2,20	
3	»	380	0,650	
2E	Mica	470	2,00	
4E	Verre	530	1,90	
6E	»	500	0,650	
1*h*	Mica	290	3,10	Évaporation éléments constituants et creuset incliné
6*h*	»	340	0,920	
8*h*	»	410	0,250	
9*h*	»	365	0,900	
10*h*1	Verre	325	0,950	
10*h*2	Mica	305	0,950	
11*h*	Verre	430	1,05	
0F	»	25	0,450	Évaporation flash
1F	»	430	1,50	
2F	»	455	0,630	
3F	Mica	405	0,510	

Ce phénomène qui avait d'ailleurs déjà été observé par Howson ([5]), et Davey et Pankey ([6]) n'est pas influencé par le mode de préparation puisqu'il est tout aussi important pour des couches préparées par évaporation simultanée des éléments constituants (*fig.* 1 et 2) que pour des couches préparées par évaporation flash (*fig.* 3).

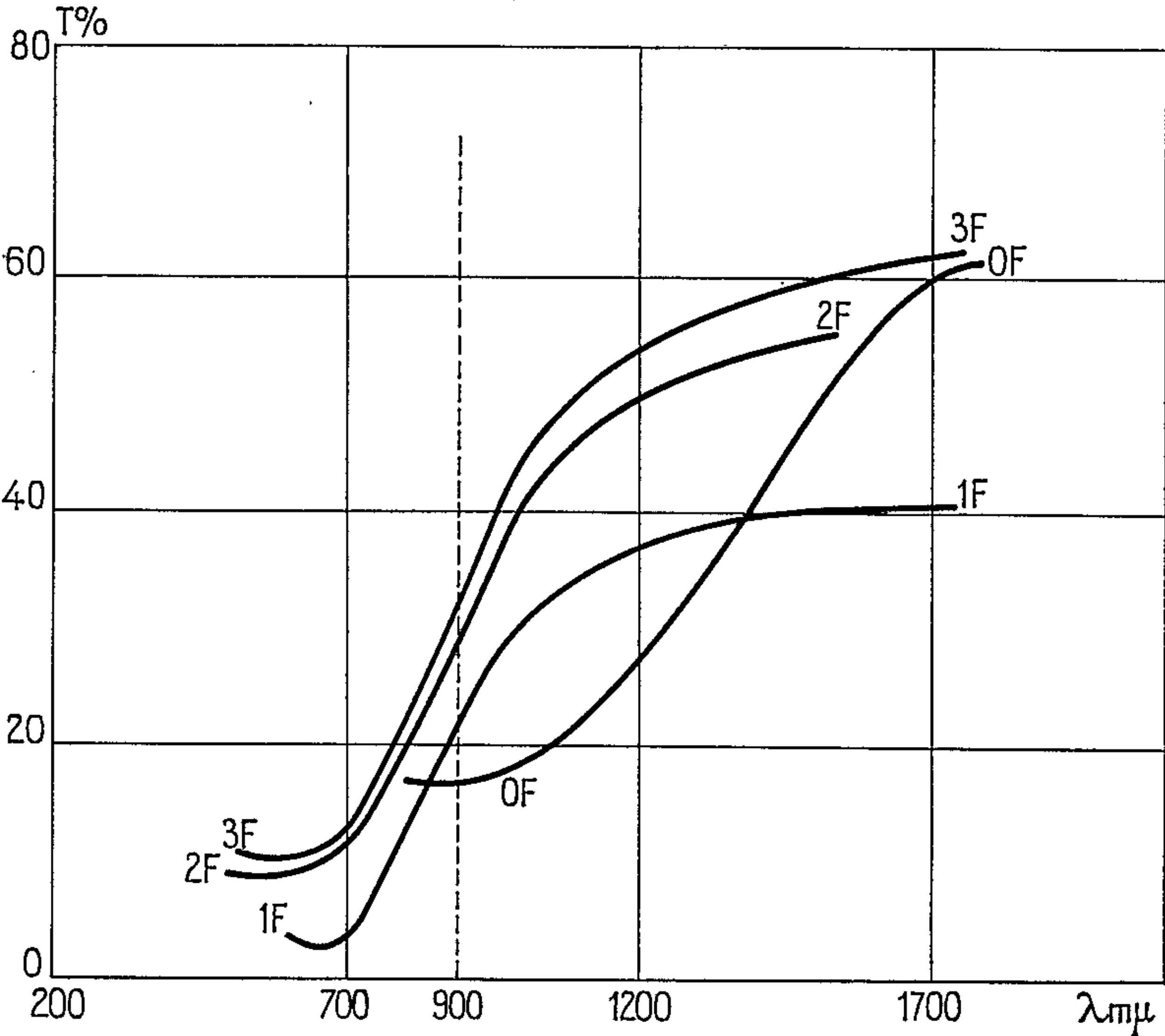


Fig. 3.

Voulant vérifier si cette variation de la transmission dans le proche infrarouge et le rouge correspond à une modification de la structure énergétique (élargissement de la bande interdite) du matériau, nous avons tracé les courbes de sensibilité spectrale de l'effet photovoltaïque anormal présenté par des couches minces évaporées obliquement (couches de la figure 2). Les résultats sont représentés par la figure 4.

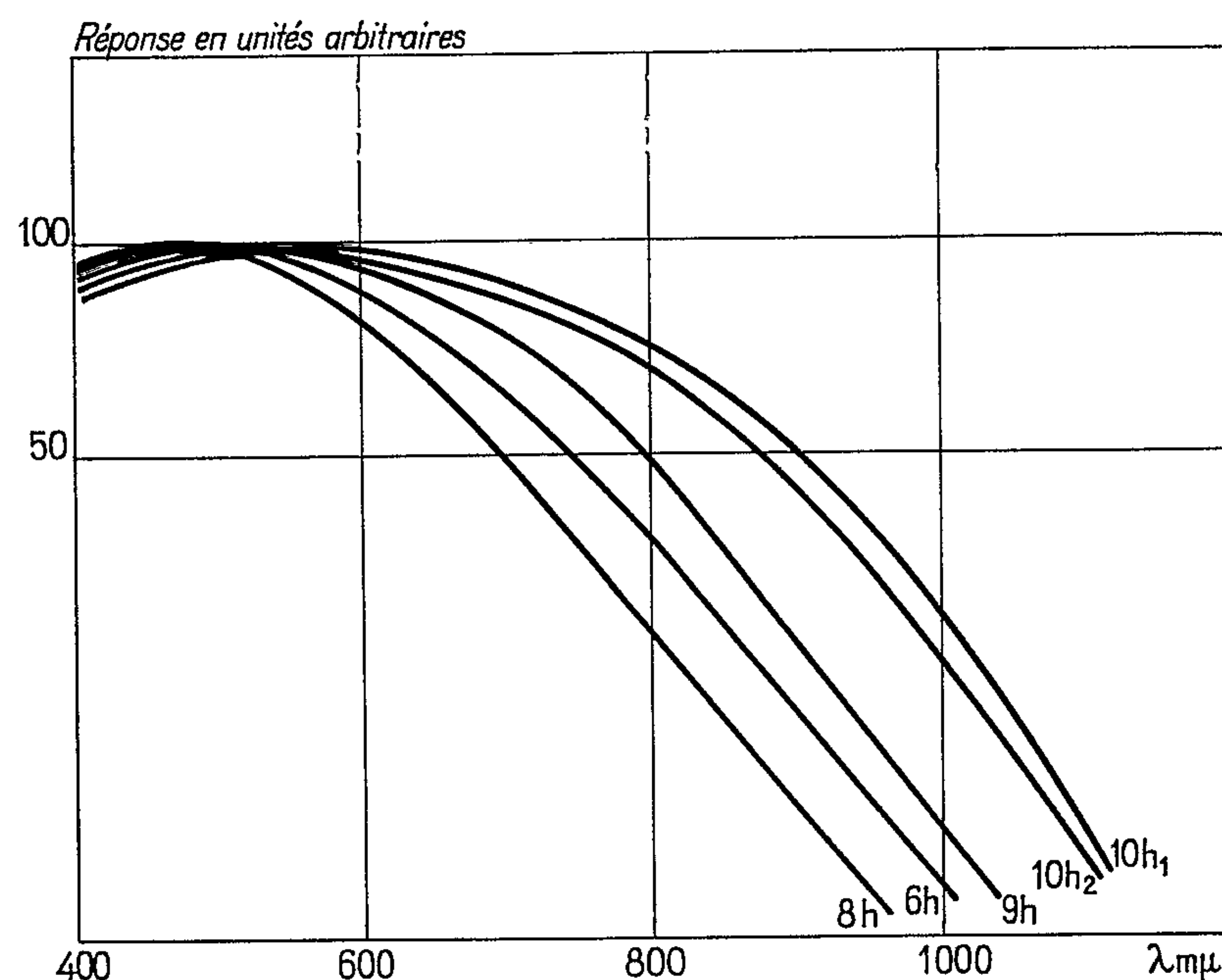


Fig. 4.

L'anomalie constatée sur les courbes de transmission se retrouve sur les courbes de sensibilité spectrale qui sont décalées vers les courtes longueurs d'onde, et nous pouvons admettre un élargissement de la bande interdite.

Nous essayons actuellement d'expliquer ce phénomène en étudiant l'influence que peuvent avoir sur la largeur de bande interdite, les tensions internes qui affectent les couches minces après leur préparation à haute température, et la structure très divisée que présentent ces couches.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) S. Martinuzzi, *P. Sc. Univ. Alger*, 8, n° 1, 1962, p. 1-46.
(2) S. Martinuzzi, *Archives originales du C. N. R. S.*, n° 393, 1964.
(3) S. Martinuzzi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1769.
(4) Cette étude a été réalisée par l'Institut d'Optique.
(5) R. P. Howson, *J. Phys. Rad.*, 25, n°s 1 et 2, 1964, p. 212-217.
(6) J. E. Davey et T. Pankey, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 7, 1964, p. 2203-2209.

(*Institut d'Études nucléaires d'Alger, Section État solide.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Électrolyte solide à base de* $AlLaO_3$. *Application aux piles à combustible.* Note (*) de MM. **Francis Forrat**, **Gilbert Dauge**, **Pierre Trévoux**, **Georges Danner** et **Michel Christen**, transmise par M. Louis Néel.

Nous décrivons les propriétés d'oxydoréduction, de conductivité électronique et de diffusion ionique, liées à la présence de centres colorés dans $AlLaO_3$. Leur utilisation dans la réalisation de piles à combustible est discutée.

Les centres colorés dans $AlLaO_3$. — Nous avons observé dans ce cristal deux types de centres colorés élémentaires.

1° *Centres* V ([1]). — *a.* Trois trous piégés sur un site La^{3+} lacunaire. Ils résultent de l'oxydation d'un cristal $AlLa_{(1-x)}M_xO_3$ ($M = H$, B, C, etc.) préparé dans une flamme oxhydrique ou en atmosphère de CO à partir d'un produit déficitaire en La_2O_3. Des concentrations x de 2.10^{-3} peuvent être atteintes. *b.* Un ou deux trous résultant d'une substitution non isoélectronique d'ions à configuration de gaz rare sur les sites de lanthane. Avec les alcalino-terreux, nous obtenons $Al^{3+}La^{3+}_{(1-x)}M^{2+}_xO_3$. L'isomorphie avec $AlLaO_3$ est maintenue jusqu'à des concentrations $x = 35.10^{-2}$ pour Ca^{2+}, 28.10^{-2} pour Sr^{2+}, 15.10^{-2} pour Ba^{2+}. Mais pour $x > 5.10^{-2}$, nos méthodes de préparation conduisent à des cristaux partiellement compensés par lacunes d'oxygène.

Dans les deux cas, la coloration persiste après 2 h de chauffage sous gaz rare pur à 1250°C. Nous en déduisons que la mobilité des oxygènes n'est pas suffisamment importante pour annuler la concentration en centres V au cours de l'expérience.

2° *Centres de type* F dus à un excès de charges positives sur un site lacunaire ou associés à des ions interstitiels. On les obtient par diffusion de carbone à 1800°C. La concentration $C_{\text{cristal}} = \sqrt{KC_{\text{vap}}} \sim 10^{-3}$ à cette température est maintenue par trempe.

Oxydoréduction, diffusion ionique, conductivité électronique. — La compensation électrostatique locale des centres V se traduit par un déficit de trois électrons sur le motif cubo-octaédrique des douze oxygènes premiers voisins du site lacunaire.

Dans la gamme de température 200-1100°C, nous avons observé diverses réactions d'oxydoréduction entre ce motif lacunaire et les premiers éléments H, B, C. Si, etc.

Ces éléments se fixent sous forme ionique, les protons probablement en (1/4, 1/4, 0) et permutation circulaire ([1]) et les électrons sur les oxygènes déficitaires. Le cristal ne présente alors pas de transition électronique entre 0,3 et 7 μ.

La diffusion de l'hydrogène et du carbone sous forme ionique a été mise en évidence sur des monocristaux et des céramiques de trois façons :

— diffusion thermique par contact;

— diffusion sous champ électrique;

— fonctionnement d'une pile oxygène/hydrogène ou carbone.

Nous représentons sur les figures 1, 2 et 3 l'expérience de Pohl ([2]) réalisée sur $AlLaO_3$:

— Fig. 1 : un monocristal dopé en centres V, sur lequel est déposée une couche de carbone à une extrémité A, est chauffé à 800°C. Un champ électrique de 10 V/cm est appliqué transversalement à l'autre extrémité. On observe en B une décoloration due à la progression des ions C^{4+} : à la cathode une coloration (centres F) résultant de carbones interstitiels drainés par le champ, à l'anode la coloration initiale (centres V);

— Fig. 2 : électrolyse avec électrode imperméable d'un cristal décoloré par du carbone (apparition de centres F à la cathode). Les spectres d'absorption, dans le visible, montrent que les centres F obtenus par diffusion thermique sont les mêmes que ceux résultant d'une électrolyse.

— Fig. 3 : électrolyse avec électrode perméable d'un cristal décoloré par des protons;

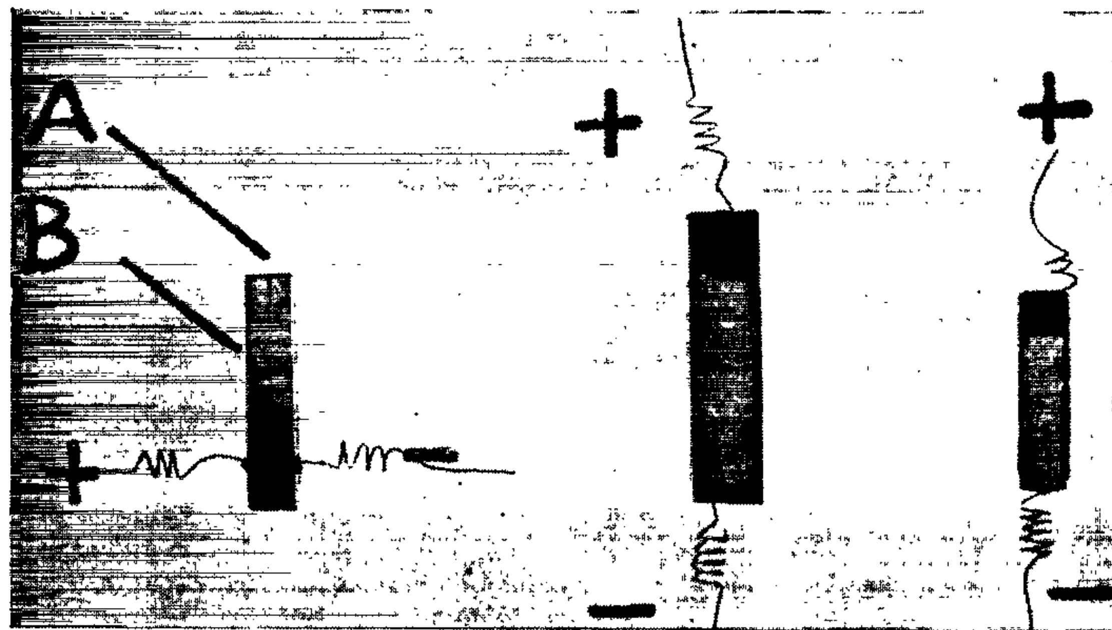


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

D'autre part, au cours du fonctionnement d'une pile oxygène-carbone, nous avons mis en évidence l'apparition du CO_2 uniquement du côté oxygéné par un test à l'acétate de plomb.

La vitesse de diffusion v sous un champ électrique $E = 4$ V/cm a été mesurée à 760°C en atmosphère d'argon. Le cristal utilisé était métallisé au carbone sur une face, la diffusion thermique au cours de la mise en température étant évitée par application d'un champ inverse de 4 V/cm. On déduit de la pente à l'origine de la courbe $I = f(t)$ (*fig.* 4) la vitesse de diffusion des ions C^{4+}, $v = 4,1 \cdot 10^{-4}$ cm/s. L'expression de leur mobilité $\mu = \mu_0 \exp - (E/kT)$ conduit pour $E \sim 1$ eV à $\mu_0 \sim 10^2$ cm²/V.s, valeur assez élevée en raison de la haute symétrie des sites.

Le cristal dopé en centres V présente une conduction relativement élevée à haute température sans qu'il soit possible d'observer l'électrolyse des oxygènes. Cette conduction est donc de nature électronique.

Des mesures de conductibilité ont été effectuées en courant continu et alternatif 50 et 1000 Hz sous atmosphère respectivement d'oxygène pour les centres V, d'hydrogène pour les protons, et d'argon avec électrodes en carbone pour les ions C^{4+}. Les courants ont été limités à des valeurs de l'ordre de 100 μA.

Nous représentons sur la figure 5 les valeurs de $\log \sigma = f(1/T)$, indépendantes de la fréquence.

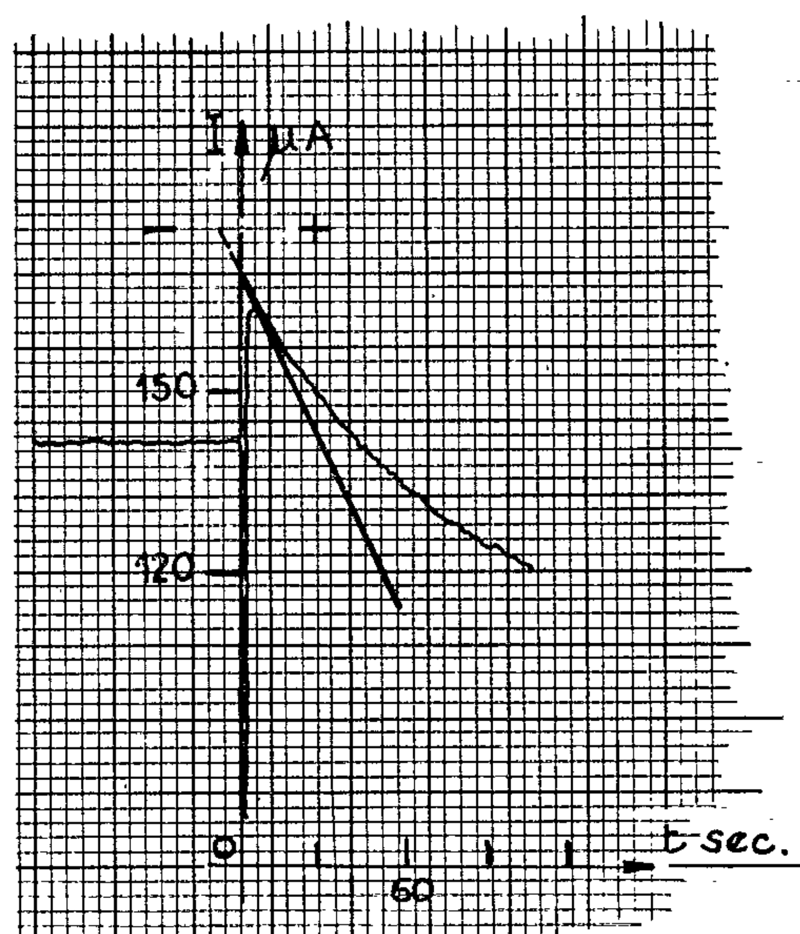


Fig. 4.

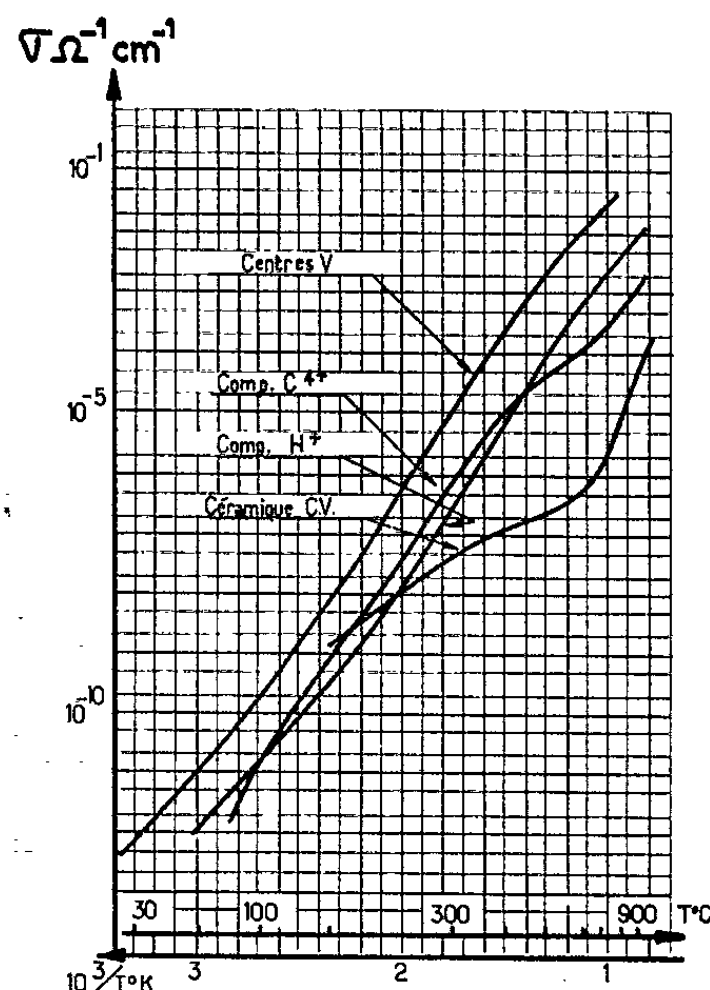


Fig. 5.

Pour un monocristal de formule approximative $Al\,La_{0,95}Ca_{0,02}O_3$, la linéarité de $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ montre que nous n'observons dans tous les cas qu'un seul type de porteurs. Les céramiques de composition analogue présentent à basse température une conductibilité par porteurs facilement activables migrant aux joints de grains.

La conductivité s'écrivant $\sigma = \sigma_0 \exp - (E/kT)$, nous donnons (tableau I) les valeurs observées de σ_0 et E pour un monocristal.

Tableau I.

	Centres.		
	V.	H^+.	C^{4+}.
$\sigma_0\,(\Omega.cm^{-1})$	7.10^3	3.10^2	5.10^2
E_{obs} (eV)	1,15	1	1,05

On remarque que les valeurs de E sont voisines dans tous les cas.

Le modèle qui en rend le mieux compte consiste à supposer une activation préalable des centres colorés. L'énergie observée est alors la résultante des termes :

E_1 et E_2, respectivement énergie d'activation et de migration d'un électron sur un centre coloré;

E_3 énergie de migration de l'ion libéré par activation d'un centre coloré avec $E_1 \gg E_2$ et E_3 (E_3 représente une valeur moyenne de l'énergie de migration entre les divers sites possibles.)

La diminution de E_{obs} due à l'introduction des ions H^+ ou C^{4+} traduit l'abaissement corrélatif du potentiel chimique.

Les conductibilités électroniques et ioniques s'écrivent alors

$$\sigma^{\text{élect.}}_{\text{crist. coloré}} = A\,[\,(N - n_\nu)\,n_\nu]^{\frac{1}{2}} \exp - \frac{E_1 + E_2}{2kT},$$

$$\sigma^{\text{ionique}}_{\text{crist. décoloré}} = B\,[\,(N - n_\nu)\,n_\nu]^{\frac{1}{2}} \exp - \frac{E_1 + E_3}{2kT};$$

A et B étant des constantes déterminées par la nature des porteurs.

L'étude spectroscopique des cristaux compensés a révélé l'existence de centres colorés résiduels en concentration de l'ordre de 10^{-6}, ce qui conduit à un rapport

$$\frac{\sigma^{\text{électr.}}_{\text{crist. décoloré}}}{\sigma^{\text{électr.}}_{\text{crist. coloré}}} \sim 10^{-2}.$$

Application aux piles a combustible. — Nous disposons d'un électrolyte solide, chimiquement inerte, caractérisé pour $T = 900^{\circ}C$ sous atmosphère d'hydrogène par

$$\frac{\sigma_{\text{électr.}}}{\sigma_{\text{ionique}}} \sim 10^{-1} \text{ à } 10^{-2}.$$

Un tel électrolyte peut être utilisé dans la réalisation de piles à combustible utilisant de l'hydrogène, du carbone ou des hydrocarbures.

Une pile $O_2(Pd)/AlLa_{0,95}Ca_{0,02}O_3$ monocristal/H_2 (Pd) de 3 cm² et 0,7 mm d'épaisseur a débité 1,6 mA à 600°C; f. é. m. de 900 mV atteinte dès 250°C.

Une pile céramique $O_2(P)/AlLa_{0,98}Ca_{0,02}O_3/C$ de 25 cm² et 2,8 mm d'épaisseur a donné 15 mA à 925°C, la f. é. m. étant de 500 mV.

La résistance interne $\Delta V/\Delta I$ est environ 10 fois plus grande que celle mesurée avec une source extérieure; le débit de ces piles, en leur état actuel, est encore limité par les réactions aux électrodes.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) MM. F. Forrat, R. Jansen et P. Trévoux, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1271.

(2) R. W. Pohl, *Proc. Phys. Soc.*, 49, extra-part, 1937, Physical Society of London.

(*Centre de Recherches de la C. G. E., Marcoussis, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination de la section efficace de la réaction* $^{12}C(\gamma, 3\alpha)$ *produite par des rayons* γ *d'énergie égale à* 17,6 MeV *dans un scintillateur organique.* Note (*) de MM. **Guy Walter** et **André Coche**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

On a déterminé la section efficace de la réaction $^{12}C(\gamma, 3\alpha)$ dans le stilbène en utilisant une technique de discrimination de forme.

Les différentes réactions photonucléaires (γ, p) et (γ, α) sur le noyau de ^{12}C ont été étudiées jusqu'à présent en utilisant comme détecteur une émulsion photographique et comme cible, le carbone contenu dans l'émulsion [(1) à (4)]. Ces travaux ont notamment permis de mesurer la section efficace de la réaction $^{12}C(\gamma, \alpha)^{8}Be^{*} \to 2\alpha$ pour une énergie $E_{\gamma} = 17{,}6$ MeV.

Nous avons repris cette mesure avec une technique différente. Les réactions sur le noyau de carbone sont ici produites au sein d'un cristal organique scintillateur (stilbène); la détection des produits de la réaction est alors faite par l'intermédiaire des scintillations émises. Le scintillateur présentant une efficacité de détection élevée pour les électrons et les rayons γ, la mise en évidence d'événements du type $(\gamma, 3\alpha)$ ne pourra être faite qu'en discriminant entre les différents types (électrons, protons et α) de particules détectées.

Nos expériences ont été faites en utilisant le rayonnement γ produit par la réaction $^{7}Li(p, \gamma)^{8}Be$. Le circuit électronique associé au détecteur, dont le principe a déjà été décrit (5), est représenté sur la figure 1. Il permet d'effectuer, à l'aide d'un sélecteur d'amplitude bidimensionnel, la mesure simultanée de l'intensité des composantes rapide (voie Y) et lente (voie X) de la scintillation; grâce au circuit dit « de temps mort », on évite les erreurs dues à l'empilement des impulsions.

Le stilbène étant irradié par le flux $\gamma(E_{\gamma} = 17{,}6$ MeV), nous avons enregistré dans les voies X et Y du sélecteur d'amplitude à deux convertisseurs, les intensités des composantes rapide et lente de scintillation délivrées par le détecteur. La répartition des impulsions dans le plan X-Y, donnée sur la figure 2, fait apparaître trois régions, chacune correspondant à un type de particule qui a été identifié à l'aide d'un étalonnage préalable.

Les spectres $Y = 5$ et $Y = 6$ (correspondant à deux valeurs distinctes de la composante rapide) que nous avons représentés sur la figure 3, montrent la contribution des particules α.

Ces résultats permettent de déduire trois conclusions :

a. Il est possible de distinguer les impulsions dues aux particules α de celles dues aux électrons et aux protons, et ceci malgré leur petit nombre (environ 1 000 électrons ou rayons γ détectés par particule α).

b. Le pic α qui apparaît dans le spectre ($Y = 6$) correspond à une énergie égale à $8 \pm 0{,}5$ MeV. Cette énergie est inférieure à la perte d'énergie totale des trois particules en coincidence dans le scintillateur

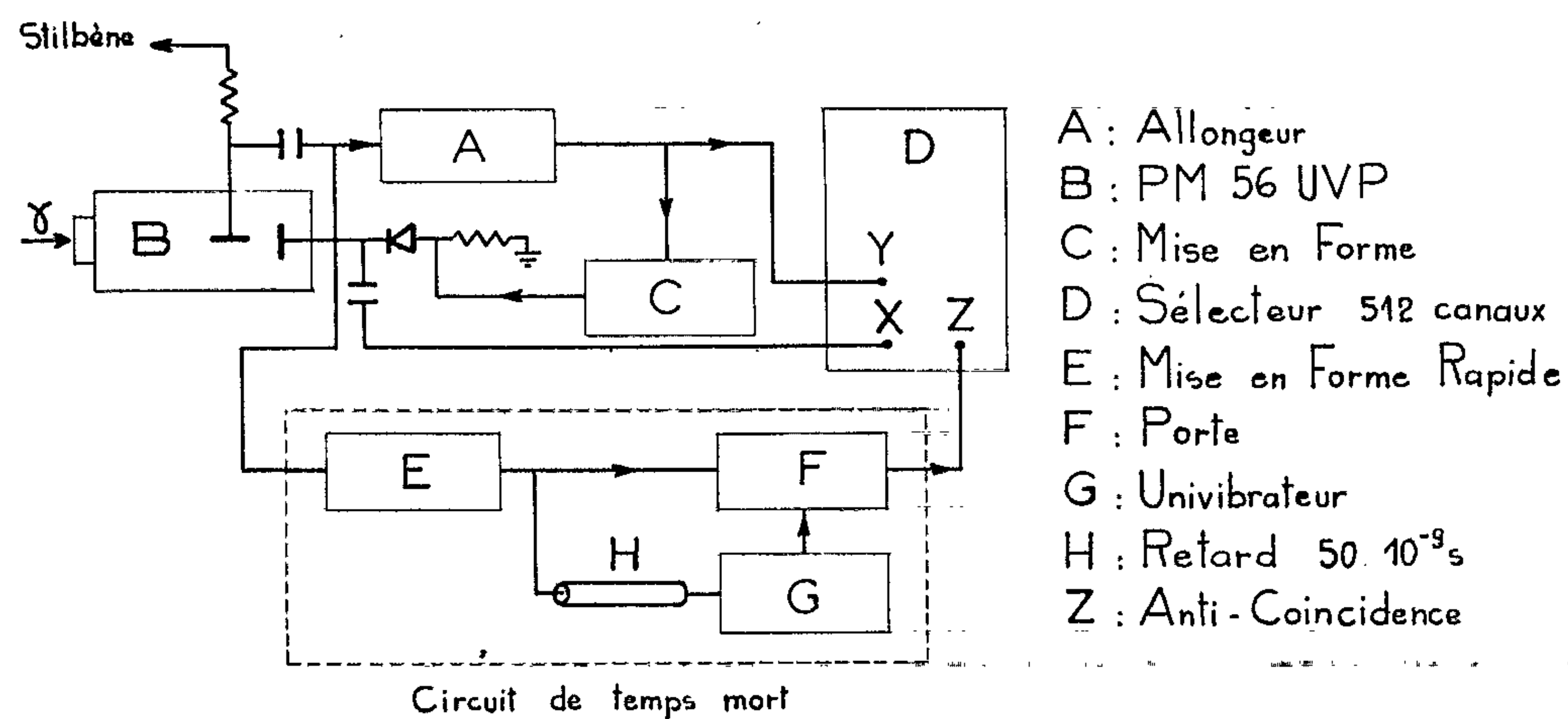


Fig. 1.

($E_T = 10{,}32$ MeV pour le rayonnement γ de 17,6 MeV). Cet écart s'explique par le défaut de linéarité du scintillateur. A partir des courbes de Sebaoun [6] donnant la distribution des particules α, on peut calculer la répartition $E_{\alpha_1} + E_{\alpha_2} + E_{\alpha_3}$ la plus probable et, en utilisant la courbe d'étalonnage

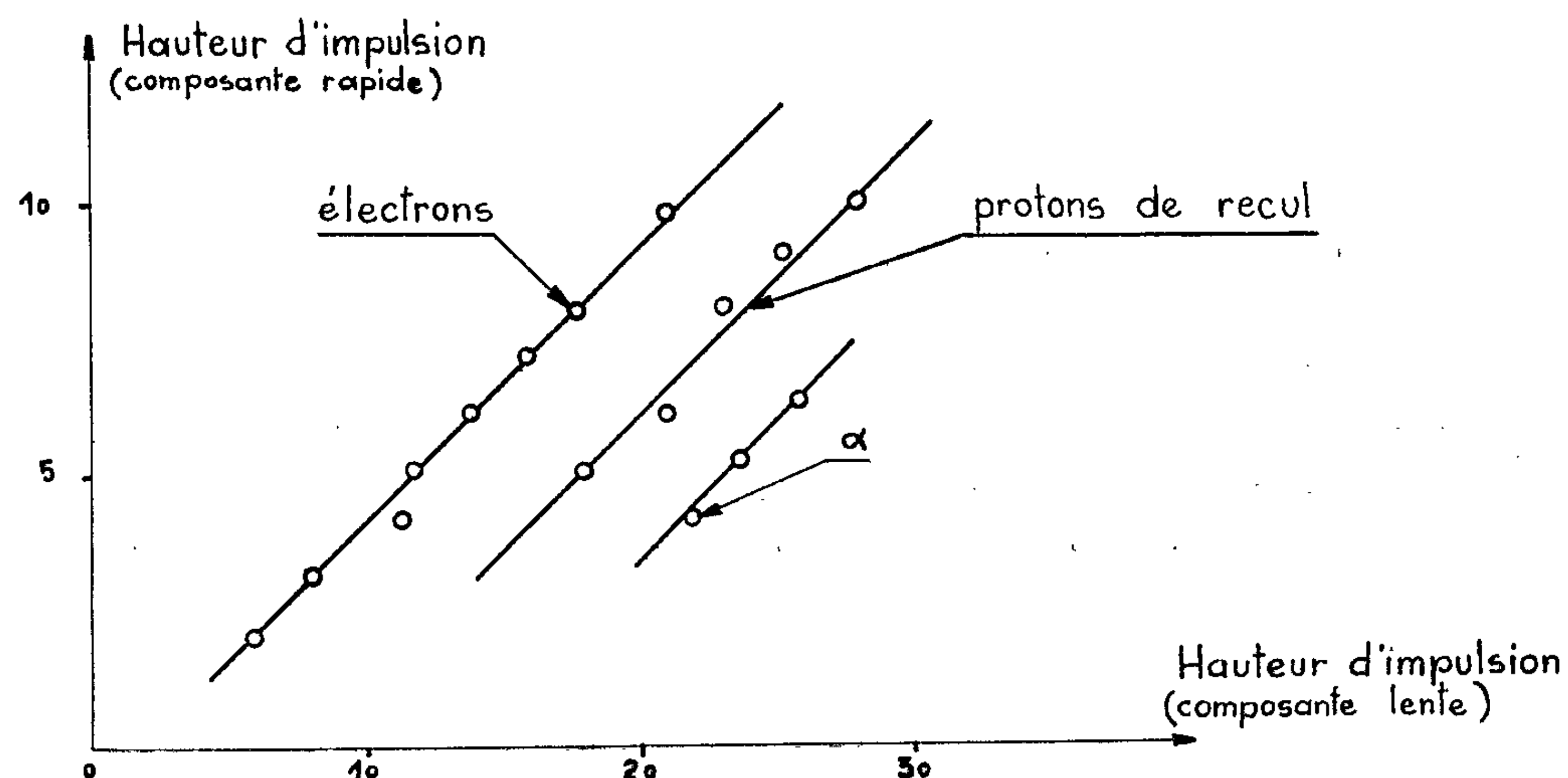


Fig. 2.

de Rybakov [7], en déduire la hauteur d'impulsion correspondante. La valeur de celle-ci obtenue par le calcul indiqué correspond à la perte d'énergie d'une particule α unique de 7,5 MeV dans le cas de la transition $M_1[{}^{12}C(0^+) + \gamma \rightarrow {}^{12}C^*(1^+)]$ et de 7,2 MeV dans celui de la transition

$E_2[{}^{12}C(0^+) + \gamma \to {}^{12}C^*(2^+)]$. Le pic expérimental du spectre $Y = 6$ peut donc être interprété par l'émission simultanée des trois particules α.

c. L'efficacité de détection du rayonnement α dans le stilbène étant connue (100 %), on peut déterminer la section efficace de la réaction après mesure du flux incident, à partir du nombre d'événements observés.

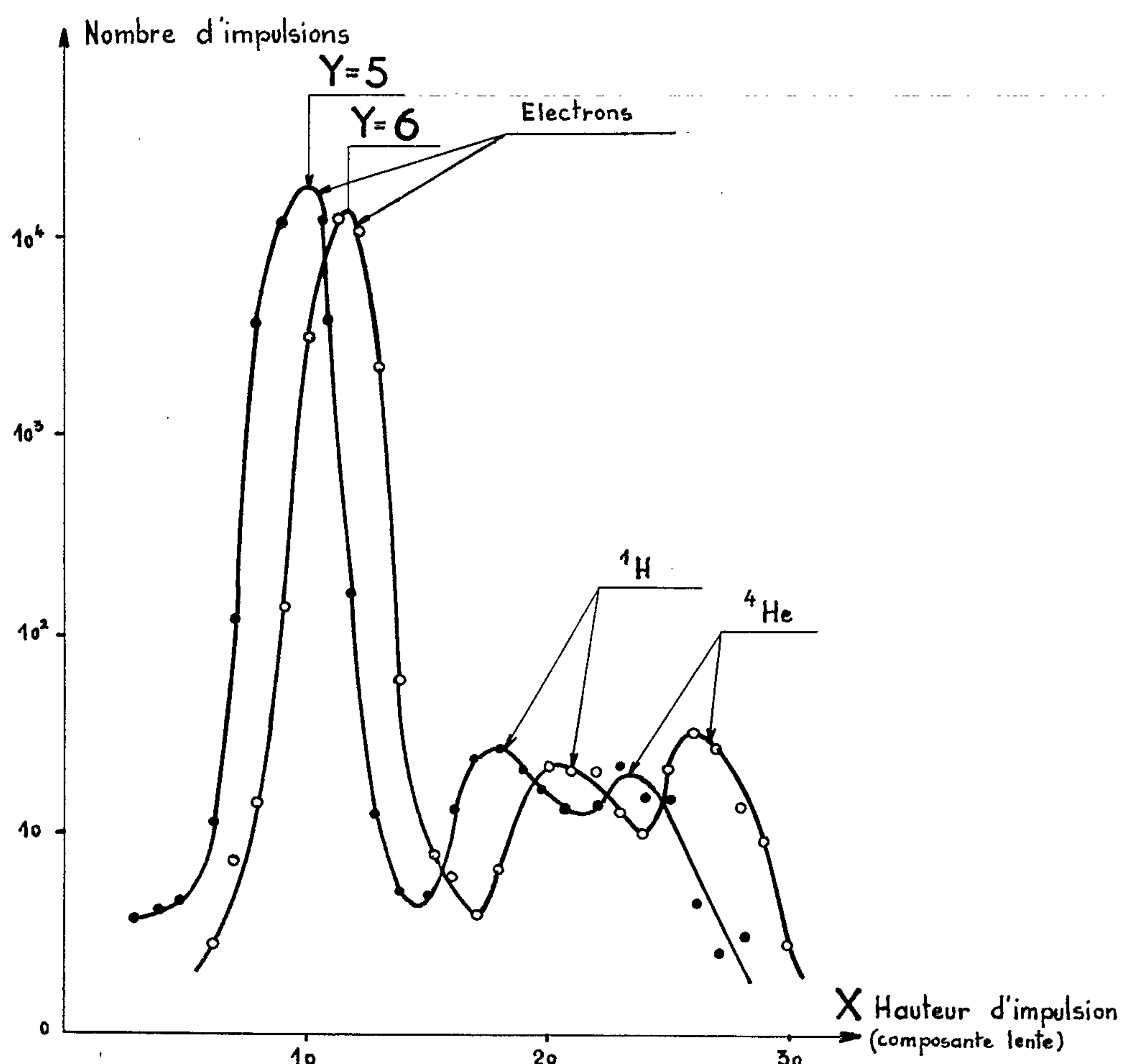


Fig. 3.

Nous avons réalisé l'étalonnage du flux γ par photoactivation d'un échantillon de cuivre de mêmes dimensions que le scintillateur. En utilisant la valeur de la section efficace de la réaction ${}^{63}Cu(\gamma, n){}^{62}Cu$ donnée par Schuhl (8), nous avons obtenu pour la réaction ${}^{12}C(\gamma, \alpha){}^{8}Be^* \to 2\alpha$, une valeur de section efficace $\sigma_c = 2,06 \pm 0,4 \,.\, 10^{-28}$ cm² pour $E_\gamma = 17,6$ MeV. Elle est en accord avec les résultats de Goward (1) $(1,7 \pm 0,26 \,.\, 10^{-28}$ cm²), Carver (2) $(1,7 \pm 0,24 \,.\, 10^{-28}$ cm²) et Garnier (3) $(1,9 \pm 0,21 \,.\, 10^{-28}$ cm²) obtenus à l'aide d'émulsions photographiques.

(*) Séance du 19 octobre 1964.
(1) F. K. Goward et J. J. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, A, 217, 1953, p. 357.
(2) J. H. Carver, H. J. Hay et E. W. Titterton, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 841.
(3) M. Garnier, H. Gauvin et W. Sebaoun, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 893.
(4) M. E. Toms, *Nucl. Phys.*, 50, 1964, p. 561.
(5) G. Walter, A. Huck, J. P. Trevetin et A. Coche, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 1017.
(6) W. Sebaoun et H. Gauvin, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 771.
(7) B. V. Rybakov et V. A. Sidorov, *Fast Neutron Spectroscopy*, Consultants Bureau, NewYork, 1960.
(8) C. Schuhl, *Thèse*, Paris, 1962.

(Département de Chimie nucléaire,
Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Propriétés générales concernant l'émission des hypernoyaux dans les interactions de mésons* K^- *de* 5,0 GeV/c *avec les noyaux de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Jean-Paul Gerber**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Le taux de production des hypernoyaux diminue lorsque l'énergie incidente croît. A 5,0 GeV/c il est de $(1,8 \pm 0,3)$ %. Le nombre d'hypernoyaux lourds diminue en faveur d'hypernoyaux de masse moyenne lorsque l'énergie incidente croît et que l'énergie primaire dépensée augmente. L'énergie primaire transmise est plus élevée dans les interactions avec hypernoyaux que dans celles sans hypernoyaux.

Nous étudions l'émission des hypernoyaux dans des interactions de K^- de 5,0 GeV/c afin d'essayer de comprendre leur mécanisme de formation et d'obtenir des hypernoyaux de masse moyenne.

L'étude générale de l'interaction de mésons K^- de 5,0 GeV/c avec les noyaux de l'émulsion ionographique est effectuée dans un empilement exposé le 20 mars 1964 au faisceau séparé O_4 du P. S. du C. E. R. N. [1].

L'empilement constitué de 230 pellicules Ilford K_5 de dimensions $600\,\mu \times (9 \times 1,9)$ cm² a été exposé en collaboration avec plusieurs laboratoires européens d'émulsions.

Le nombre de K^- pour notre laboratoire était de $1,5.10^5$ et la contamination en π^- et μ^- d'environ 25 %.

Les caractéristiques de 200 étoiles d'interactions K^- se faisant sans émission de trace marteau ni d'hypernoyau sont données dans le tableau I, où N_s, N_g et N_b représentent respectivement les nombres de gerbes, de branches grises et de branches noires avec $N_h = N_g + N_b$.

TABLEAU I.

	Total.	Avant.	Arrière.	$\frac{\text{Avant}}{\text{Arrière}}$.
$\overline{N}_s$	$1,8 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$0,20 \pm 0,05$	$8,6 \pm 0,3$
$\overline{N}_g$	$3,3 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$
$\overline{N}_b$ sans δ	$6,2 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$
$\overline{N}_b\,(R \geqq 5\,\mu)$	$6,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$
Recul $(R < 5\,\mu)$	$0,5 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$
$\overline{N}_b$ total	$6,8 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$
$\overline{N}_h$	$10,1 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$
$\frac{N_b \text{ avec } \delta}{N_b \text{ sans } \delta}$	$0,03 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,001$	–

Les caractéristiques de 370 étoiles d'interactions K^- donnant lieu à une émission d'hypernoyaux sont données dans le tableau II ($N_T = N_h + N_{H.F.}$).

TABLEAU II.

	Total.	Avant.	Arrière.	$\frac{\text{Avant}}{\text{Arrière}}$.
$\overline{N}_s$	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,2 ± 0,1	8,0 ± 0,1
$\overline{N}_g$	4,4 ± 0,2	3,6 ± 0,2	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,1
$\overline{N}_b$ total	9,5 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,5 ± 0,2	1,1 ± 0,1
$\overline{N}_b$ sans δ	9,0 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1
Recul ($R < 5\mu$)	0,3 ± 0,1	0,10 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,9 ± 0,1
$\overline{N}_b$ ($R \geqq 5\mu$)	9,2 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,4 ± 0,1	1,1 ± 0,1
$\overline{N}_h$	12,9 ± 0,2	8,0 ± 0,2	5,9 ± 0,2	1,4 ± 0,1
$\overline{N}_T$	19,0 ± 0,3			

Nous constatons que les deux types d'interactions donnent un même nombre de gerbes, tandis que le nombre de branches grises est plus élevé dans les interactions avec émission d'hypernoyaux. Dans ces derniers, la cascade nucléaire est donc plus développée.

Le nombre de branches noires est également plus important dans les étoiles avec émission d'hypernoyaux correspondant à une émission d'énergie plus grande.

Pour toutes les branches, les rapports avant/arrière sont indépendants de la présence ou non d'un hypernoyau.

Le nombre d'étoiles avec $N_b > 7$ est de (55 ± 3) % pour les étoiles sans hypernoyau, alors qu'il est de (80 ± 3) % pour les étoiles avec hyper-

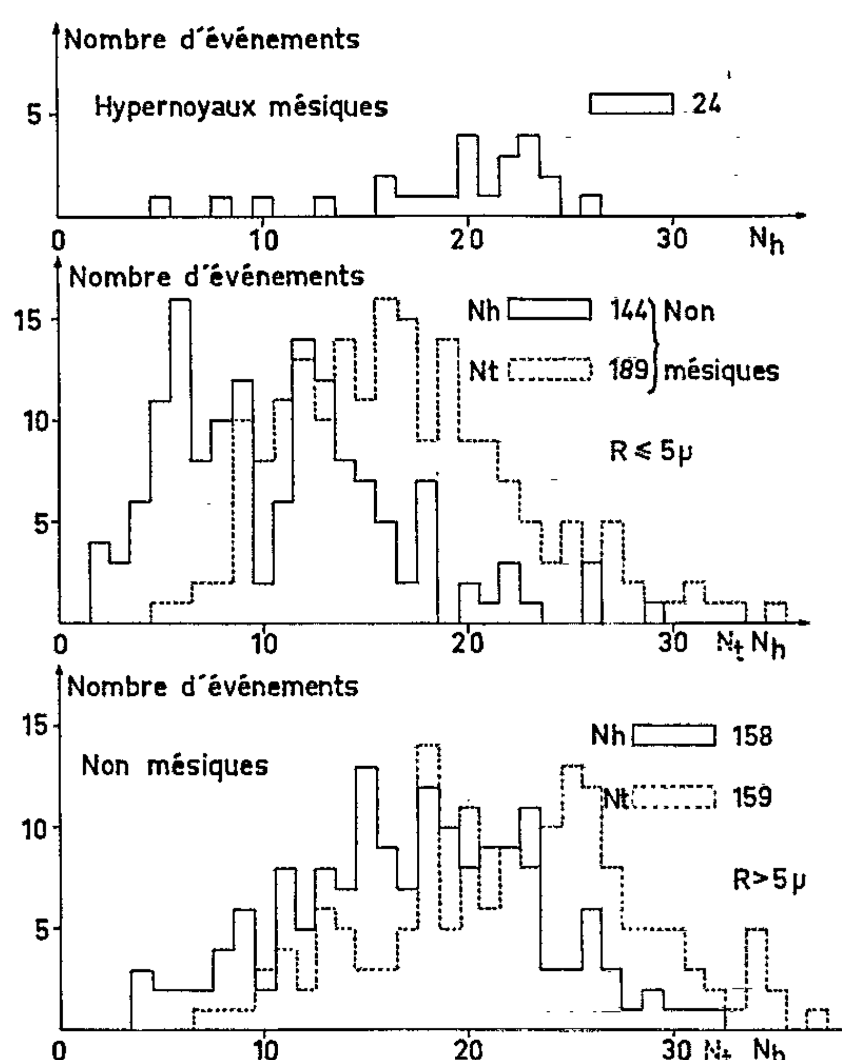


Fig. 1. — Distribution du nombre de branches des étoiles d'interaction K^- de 5,0 GeV/c avec et sans émission d'hypernoyau.

noyau et que les étoiles avec $N_h > 7$ représentent (98 ± 1) %. Dans les interactions K^- de 5,0 GeV/c, les hypernoyaux sont donc essentiellement émis de noyaux lourds.

La distribution de N_h, effectuée séparément pour les hypernoyaux de parcours $R \leq 5\,\mu$ et ceux de parcours $R > 5\,\mu$, montre que les premiers sont émis d'étoiles primaires pour lesquelles l'énergie dépensée est plus faible que pour les hypernoyaux énergiques (*fig.* 1). La distribution de N_T montre que l'énergie totale dépensée est plus faible pour les hypernoyaux de parcours $R \leq 5\,\mu$ que pour les hypernoyaux énergiques. La distribution du nombre de branches des hypernoyaux allant jusqu'à N = 12 indique l'existence d'événements de charges élevées (*fig.* 2).

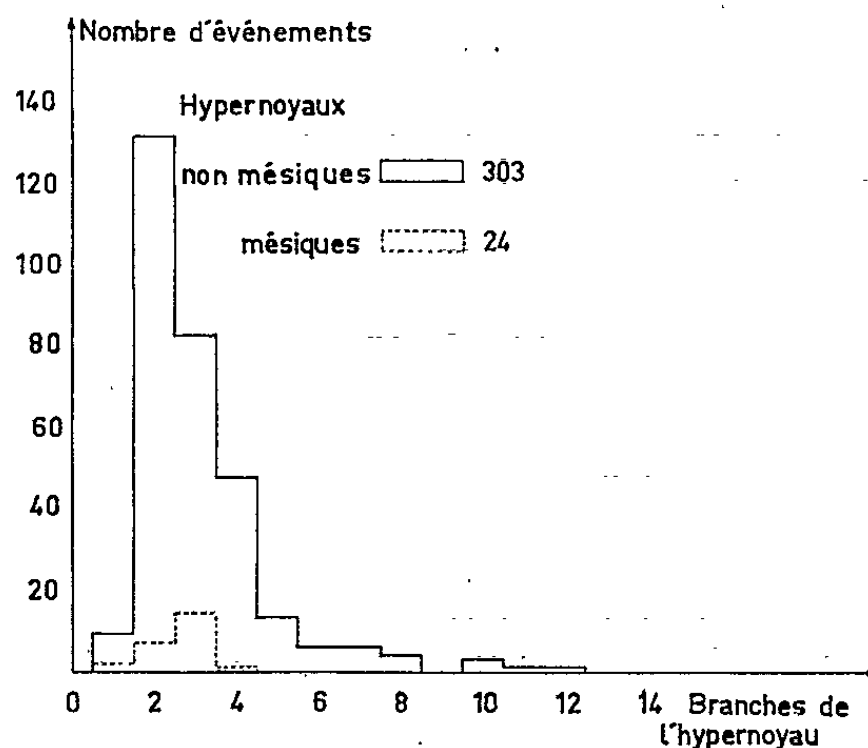


Fig. 2. — Distribution du nombre de branches des hypernoyaux.

Les 371 hypernoyaux étudiés ont été trouvés durant le dépouillement de 23 462 étoiles, ce qui donne, compte tenu des corrections de pertes, un taux de production des hypernoyaux de (1,8 ± 0,3) %. On constate (tableau III) que le taux de production des hypernoyaux diminue régulièrement avec l'accroissement de l'énergie incidente.

Le pourcentage des hypernoyaux mésiques (23 sur 372) est de (7 ± 1) %, tandis que la variation du rapport R^- = (hypernoyaux non mésiques/hypernoyaux mésiques) (tableau IV) montre une diminution nette pour les hypernoyaux de parcours $R \leq 5\,\mu$ au profit des hypernoyaux plus énergiques lorsque l'énergie incidente s'accroît.

TABLEAU III.

	K⁻ (GeV/c).						
	Arrêt.	0,5.	0,8.	1,3.	1,5.	3,0.	5,0.
Taux (%).....	6,6 ± 0,2	10,0 ± 1,0	5,3 ± 0,3	4,2 ± 0,2	4,1 ± 0,2	2,5 ± 0,5	1,8 ± 0,3
Références.....	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	Nos résultats

TABLEAU IV.

	E.	R ≦ 5 μ.	5 μ < R ≦ 10 μ.	R > 10 μ.	Total.	Références.
R⁻.	5 GeV/c..........	100	25	6,0	23	Nos résultats
	3 »	120	16	4,1	11	(7)
	1,5 »	180	20	1,8	53	(6)

La distribution des parcours des hypernoyaux (*fig.* 3 et tableau V) indique une diminution des événements de faible parcours en faveur des hypernoyaux plus énergiques lorsque l'énergie incidente croît.

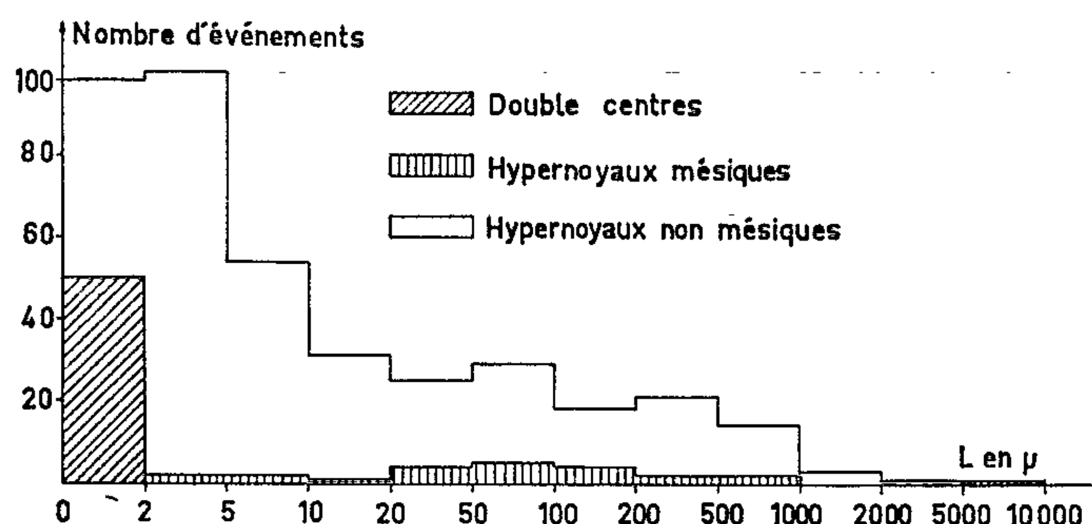


Fig. 3. — Distribution des parcours des hypernoyaux.

TABLEAU V.

	R ≦ 5 μ (%).	5 μ < R ≦ 10 μ (%).	R > 10 μ (%).	Références.
5 GeV/c........	(51 ± 3)	(14 ± 2)	(35 ± 2)	Nos résultats
3 »	(62 ± 4)	(10 ± 2)	(28 ± 3)	(7)
1,5 »	(71,2 ± 3,7)	(11,5 ± 1,5)	(17,3 ± 1,8)	(6)
0,8 »	(80,9 ± 4,6)	(3,6 ± 1,0)	(15,5 ± 2,0)	(4)

Comme dans les interactions de protons et pions rapides les interactions de K⁻ rapides permettent donc l'obtention d'hypernoyaux de masse moyenne dont l'étude est très importante pour la connaissance de l'interaction Λ_0-nucléon (6).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) Empilement exposé en collaboration avec les Docteurs Combe, Lock et Toner, et du Docteur Neale du faisceau O_4.

(2) Bruxelles; University College et Westfield College, London, Communication privée.

(3) J. LEMONNE, P. RENARD, J. SACTON, J. E. ALLEN, L. BISHARA, D. H. DAVIS et D. A. GARBUTT, Université de Bruxelles, 10, 1963.

(4) B. D. JONES, B. SANJEEVAIAH, J. ZAKRZEWSKI, M. CZETJHEN-BARTH, J. P. LAGNAUX, J. SACTON, M. J. BENISTON, E. H. J. BURHOP et D. H. DAVIS, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 236.

(5) E. R. FLETCHER, J. LEMONNE, P. RENARD, J. SACTON, D. O'SULLIVAN, T. P. SHAH, A. THOMPSON, P. ALLEN, Sr M. HEERAN, A. MONTWILL, J. E. ALLEN, M. J. BENISTON, D. A. GARBUTT, R. C. KUMAR, P. V. MARCH, T. PNIEWSKI et J. ZAKRZEWSKI, *Phys. Lett.*, 3, 1963, p. 280.

(6) G. BAUMANN, *Thèse*, Strasbourg, 1963.

(7) G. BAUMANN, J. P. GERBER, A. BECHDOLFF, H. BRAUN et P. CÜER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2798; *Nuovo Cimento*, 34, 1964, p. 265.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des transformations du nitrate de manganèse sous différentes atmosphères.* Note (*) de MM. **Léopold Pons** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La décomposition du nitrate de manganèse à 150°C peut conduire à β-MnO_2 susceptible d'être réduit directement en α-Mn_2O_3 par les gaz issus de la décomposition du nitrate. En opérant sous courant de vapeur d'eau, on obtient la manganite ainsi que la variété ε-MnO_2 qui peut être un stade intermédiaire de la formation de β-MnO_2.

Divers auteurs [(1), (2)] ont donné certains résultats concernant la décomposition du nitrate de manganèse dans l'air à 150°C. L'un de nous (1) avait déjà signalé la présence de α-Mn_2O_3 et d'une phase probablement différente de α-Mn_2O_3.

Nous avons repris cette étude pour apporter de nouvelles précisions sur le processus de décomposition du nitrate souvent utilisé, soit pour préparer (3) des bioxydes « dopés » avec des ions étrangers, soit pour obtenir des bioxydes utilisés comme électrolytes solides, ces derniers n'ayant pas toujours des propriétés très reproductibles.

Nous avons repris la décomposition du nitrate $Mn(NO_3)_2$, $4H_2O$ à une température constante de 150°C et dans les conditions suivantes : (*a*) dans l'air avec évacuation des vapeurs nitreuses; (*b*) à l'air mais en maintenant le contact avec ces mêmes vapeurs; (*c*) sous courant de l'oxyde NO.

Dans le cas (*a*) après 5 h de décomposition, on obtient un produit donnant rigoureusement le diagramme X de β-MnO_2, mais avec cependant la raie la plus intense de α-Mn_2O_3.

Dans le cas (*b*) on obtient au contraire essentiellement α-Mn_2O_3 avec une faible quantité de β-MnO_2, mais dans les parties basses du creuset on obtient cependant une prédominance de β-MnO_2 et une faible quantité de α-Mn_2O_3 comme dans le cas (*a*).

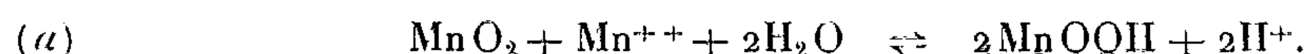
Dans le cas (*c*) on obtient au contraire uniquement α-Mn_2O_3. Ces résultats nous conduisent à considérer cette formation de α-Mn_2O_3 comme conséquence des propriétés réductrices de NO agissant sur des oxydes supérieurs de manganèse à l'état naissant. D'ailleurs, la présence de NO dans les vapeurs nitreuses a été mise en évidence par dissolution sélective dans l'eau suivie de l'action de l'oxygène.

Ceci montre que la présence souvent constatée de α-Mn_2O_3 à côté de β-MnO_2 résulte d'une évacuation insuffisante des vapeurs nitreuses restant au contact de la masse en décomposition. De plus, il est certain que cette décomposition doit se réaliser en atmosphère oxydante de préférence.

Par ailleurs, nous avons étudié la décomposition du même nitrate en présence d'une circulation de vapeur d'eau entraînée par un courant

d'azote purifié. Nous avons obtenu les résultats suivants, qui, à notre connaissance, nous semblent nouveaux.

A 130°C et après 3 h de chauffage, nous obtenons la variété ε-MnO_2 signalée par Glemser et Meisiek [2]. Après 6 h à la même température, nous avons obtenu un mélange de ε-MnO_2 et manganite et après 24 h, un mélange de ε-MnO_2 et α-Mn_2O_3. Cette formation de manganite peut s'expliquer par la réaction (*a*) proposée antérieurement [4] :



$$(a) \qquad MnO_2 + Mn^{++} + 2H_2O \rightleftharpoons 2MnOOH + 2H^+.$$

A 150°C après 3 ou 6 h de chauffage, on obtient un mélange de ε-MnO_2 et α-Mn_2O_3. Enfin à 170°C, nous obtenons à nouveau un mélange de β-MnO_2 et α-Mn_2O_3.

Il nous semble donc que la variété ε-MnO_2 qui se forme à 130 et 150°C se transforme [2] en β-MnO_2. La formation de α-Mn_2O_3 paraît résulter de la transformation de la manganite MnOOH (ou Mn_2O_3, H_2O) par disparition de l'eau et déshydratation en α-Mn_2O_3.

Ces résultats nous montrent que la décomposition du nitrate de manganèse reste un phénomène complexe qu'on peut dans une certaine mesure orienter suivant les conditions de températures et d'atmosphère vers des oxydes inférieurs du manganèse, mais aussi vers des variétés différentes de β-MnO_2. Une étude plus complète encore peut laisser espérer que de telles transformations, suivant les conditions opératoires, pourraient conduire à des variétés présentant certaines caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques nécessaires soit dans des processus cathodiques, soit dans des processus catalytiques, soit dans des processus liés aux propriétés conductrices du type ionique ou semi-conductrices des « bioxydes » de manganèse.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. BRENET et N. BUSQUÈRE, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1767.
(2) GLEMSER et MEISIEK, *J. prakt. Chem.*, 5, 1958, p. 219.
(3) J. BRENET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 783.
(4) J. M. COWLEY et A. WALKEY, *Nature*, 161, 1948, p. 173.

(*Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide de la Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre la vitesse de combustion et la surface spécifique du carbone.* Note (*) de MM. **Georges Hoynant**, **Xavier Duval** et **Maurice Letort**, présentée par M. Georges Chaudron.

La vitesse totale de gazéification ($CO + CO_2$) de graphites de type Acheson de haute pureté est très sensiblement proportionnelle à la surface B. E. T. de ces graphites lors d'expériences de combustion dans l'air très rigoureusement débarrassé de vapeur d'eau et de composés hydrogénés. Par contre, cette relation simple ne s'applique pas aux vitesses de formation de CO et de CO_2 considérées séparément.

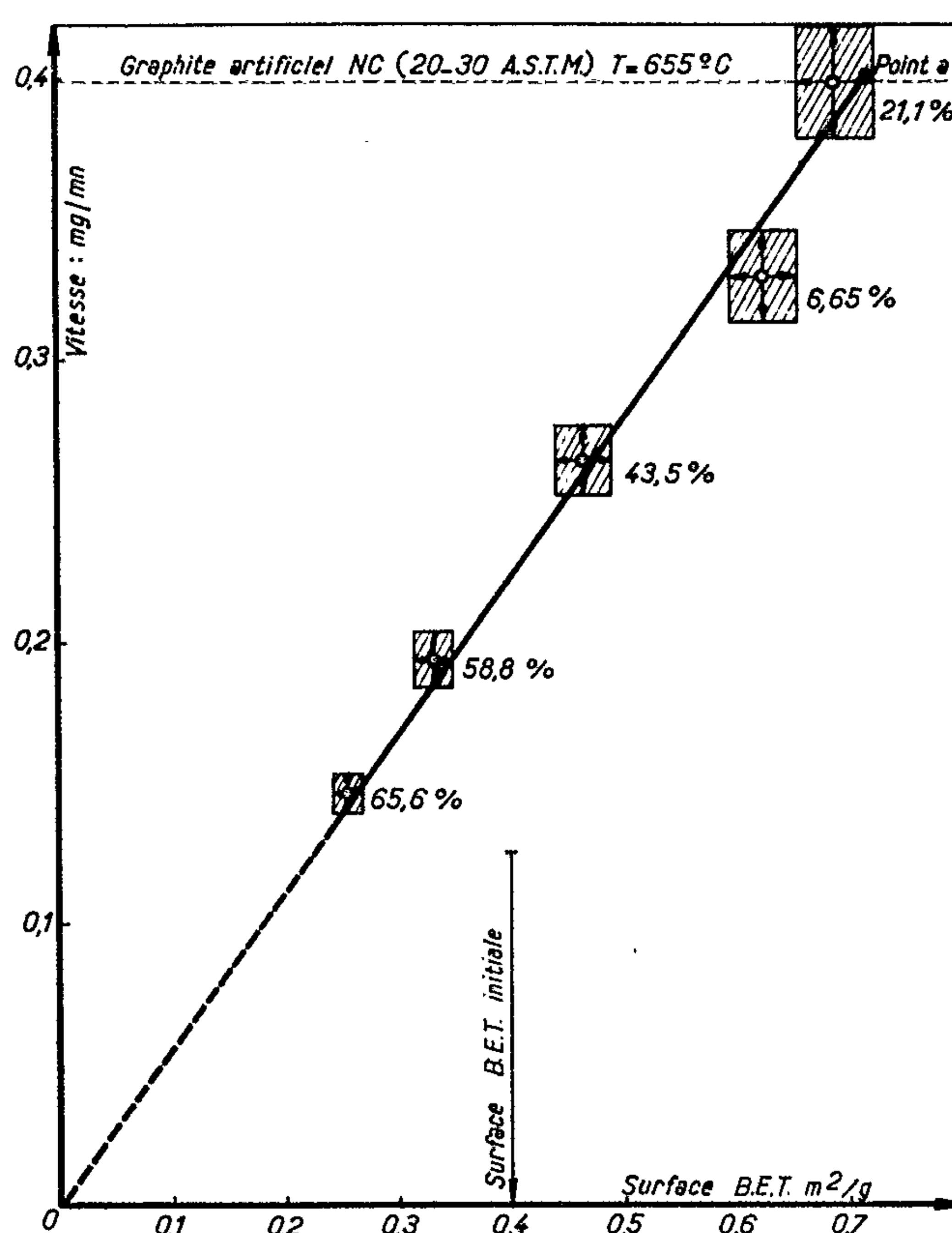
Dans toute réaction entre gaz et solide, la relation entre la vitesse de réaction V et la surface réelle S du solide constitue, de toute évidence, une donnée fondamentale. Pour la combustion du carbone (dans l'air à la pression atmosphérique) Magrone (1) puis Serpinet (2) dans notre laboratoire, ainsi que Hedden (3) se sont efforcés d'établir cette relation. Comme le montre de façon elliptique le tableau suivant, ces résultats s'écartent notablement de la proportionnalité, même en acceptant que la précision de cette sorte d'expérience ne peut être que médiocre.

Désignation du graphite.	Écarts à la proportionnalité (entre 2 et 80 % d'avancement de la réaction).	Référence.
AFC 1	V/S varie de 1 à 4	Magrone (1)
AFC lot A	±12 %	» (1)
AFC 3	±10 »	» (1)
NC	±17 »	Serpinet (2)
RW 513 EK	±18 »	Hedden (3)

Cependant la preuve a été faite [(2), (3), (5)] que dans les conditions employées, l'influence de la diffusion des gaz dans la texture poreuse du carbone qui aurait pu expliquer les écarts à une loi linéaire (4), est nulle ou négligeable.

Par la suite, nous avons observé [(6), (7), (8)] que des traces de l'ordre de quelques parties par million de composés hydrogénés et particulièrement d'eau, inhibent considérablement la réaction. Or, l'air des laboratoires contient toujours de ces traces, mais en quantités éminemment variables au cours du temps alors que les expériences nécessaires pour tracer la courbe VvsS, durent continûment pendant plusieurs semaines. Nous avons donc repris les expériences de nos prédécesseurs mais en purifiant l'air comburant de façon très rigoureuse et toujours identique à elle-même. Notre méthode a été décrite en détail [(7), (8)]. Les impuretés de l'air sont oxydées totalement en CO_2 et H_2O; l'air est décarbonaté puis desséché par passage dans de longs pièges (jusqu'à 8 m de long) refroidis dans l'oxygène liquide et préalablement flambés suivant un mode opératoire bien défini. La fraction molaire de l'eau résiduelle dans l'air comburant, trop faible pour être dosée, est inférieure à 10^{-9}.

A été décrite également la méthode [(1), (2), (4), (8)] employée pour établir la relation entre la vitesse V (quantité de carbone gazéifié par minute) et la surface réelle S de l'échantillon de carbone (mesurée par adsorption de méthane à — 196°C). Un lot de graphite bien défini et homogène est broyé au mortier d'agate et passé sur tamis de soie afin



VITESSE DE GAZÉIFICATION V. S. SURFACE B. E. T.

Le degré d'avancement de la réaction est indiqué pour chaque point expérimental.

Le point *a* représente la limite supérieure de la « droite de combustion »; l'analyse continue des quantités formées de CO et de CO_2 permettant de déterminer la hauteur à laquelle se place sur l'axe des ordonnées la plus haute vitesse observée au cours de l'expérience, ce point *a* se situe à l'intersection de l'horizontale tracée à cette hauteur et de la droite de combustion. Dans le présent exemple, ce point *a* coïncide pratiquement avec l'un des points expérimentaux.

La combustion corrodant le grain de graphite, la surface commence par augmenter au cours de l'expérience pour atteindre le point *a*; au-delà la surface diminue par consommation de matière.

de recueillir des grains de calibre moyen de 700 μ (entre tamis A. S. T. M. 20 et 30). 0,5 g de ces grains de surface totale S_0 sont brûlés à température fixée (à $\pm 1^\circ$ près) jusqu'à ce que x % de cette masse soit consumé. Le dosage continu par absorption dans l'infrarouge des gaz de combustion (CO et CO_2) permet de déterminer x (par intégration) ainsi que la vitesse V_x à cet instant de la combustion. Le résidu de carbone est alors refroidi

rapidement, extrait du vase laboratoire et sa surface S_x est mesurée. Une autre prise de 0,5 g du même carbone est traitée de la même façon pour déterminer les valeurs V_y et S_y correspondant à y % d'avancement de la réaction. Ainsi de suite la courbe VvsS est tracée point par point.

Comme il convient de pratiquer ces expériences au-dessous de 700°C afin d'être assuré que la diffusion des gaz ne perturbe pas la cinétique de la réaction, la combustion est nécessairement lente; de sorte que, sauf à prolonger démesurément l'expérimentation, les mesures ne peuvent être nombreuses. D'autre part, compte tenu des transvasements nécessaires pour mesurer les surfaces, chaque point de la courbe VvsS ne peut être déterminé qu'à ± 5 % près. Encore cette précision ne peut-elle être atteinte qu'entre 1 et 75 % environ de consommation du carbone; en deçà la mise en régime du dosage de CO et CO_2 n'est pas établie; au-delà la quantité résiduelle de carbone est trop faible pour être transvasée sans perte prohibitive.

Les conditions d'expérience étant ainsi définies, la figure représente, à titre d'exemple, la combustion à 655°C d'un graphite artificiel de haute pureté (quelques parties par million d'impuretés) de surface de 0,80 m^2/g et de densité 2,20. *Tous les points expérimentaux se placent sur une droite qui, extrapolée, passe par l'origine des coordonnées;* le plus grand écart à la « droite de combustion » est de 4 %. Un autre échantillon (AFC 4 : 0,02 % de cendres; surface 0,86 m^2/g; densité 2,15) brûlé à 619°C a permis d'observer également une loi VvsS linéaire (à ± 5 % près) entre 2,8 et 75 % d'avancement de la réaction. C'est la première fois à notre connaissance que cette proportionnalité a été établie expérimentalement sans ambiguïté.

Il est important de noter cependant que si cette loi linéaire s'applique à la quantité totale de carbone gazéifié par unité de temps, elle n'est plus vérifiée lorsqu'on considère chacun des oxydes CO et CO_2 séparément. En effet, *le rapport* CO/CO_2 *des gaz de combustion varie au cours de l'expérience* comme le montrent les nombres suivants qui se rapportent aux divers points de la figure :

Degré d'avancement de la combustion (%)...	6,65	21,1	43,5	58,8	65,8
$\frac{CO}{CO_2}$	1,55	1,45	1,40	0,93	0,65

L'introduction systématique de CO dans l'air comburant ne vérifie pas l'hypothèse d'une combustion secondaire de CO, soit dans le lit de graphite, soit au contact de cendres résultant d'expériences antérieures. Par contre, des expériences qui seront rapportées ultérieurement ([9]) montrent que la combustion du carbone lui-même est catalysée par les cendres mises peu à peu à découvert par la gazéification; comparativement au cas où l'influence des cendres est négligeable, le rapport CO/CO_2 ainsi que l'énergie

d'activation de la réaction sont nettement diminués. Mais comme le facteur de fréquence de l'équation d'Arrhenius augmente corrélativement, ces variations n'altèrent pas sensiblement la proportionnalité entre V et S compte tenu de la précision et des limites des mesures.

Ainsi, la relation $V = kS$ permet de décrire très simplement la cinétique de la réaction, mais elle ne permet pas de conclure pour autant que le mécanisme réactionnel reste identique à lui-même tout au long de l'expérience.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) R. MAGRONE, *Thèse*, Nancy, 1954.
(2) J. SERPINET, *Thèse*, Nancy, 1956.
(3) K. HEDDEN, *Thèse*, Göttingen, 1954.
(4) M. LETORT et R. MAGRONE, *Chem. Eng. Science*, 2, 1953, p. 233.
(5) E. WICKE et K. HEDDEN, *Z. Elekt.*, 1953, p. 636.
(6) G. HOYNANT, F. COLLART, X. DUVAL et M. LETORT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2889.
(7) G. HOYNANT, F. COLLART, X. DUVAL et M. LETORT, *C. R. XXXIe Congrès Chimie industrielle*, Liège, septembre 1958.
(8) G. HOYNANT, *Thèse*, Nancy, 1959.
(9) C. HEUCHAMPS, *Thèse*, Nancy, 1960.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à la théorie de la constante diélectrique des solutions.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **André Weissbecker**, présentée par M. Georges Champetier.

Adaptation de la théorie de Onsager de la constante diélectrique des solutions aboutissant à une relation particulièrement simple. Cette relation se vérifie bien dans le cas de mélanges sans interaction entre les constituants.

Il est notoire que la relation de Onsager qui permet de calculer avec une bonne approximation le moment dipolaire dans le cas d'un liquide pur non associé, ne conduit pas à des résultats aussi satisfaisants lorsqu'il s'agit de mélanges. La difficulté d'extension de la formule réside essentiellement dans le choix du rayon a de la cavité introduite par Onsager. La méthode généralement suivie consiste à adopter pour chaque constituant, la valeur qui correspondrait au même corps à l'état pur, ce qui revient à considérer que cette cavité correspond à une réalité physique. Ce point de vue paraît cependant contestable, la relation $(4\pi/3)\,\mathrm{N}a^3 = 1$, qui exprime que, pour un liquide pur, le volume total des cavités est égal à l'unité, c'est-à-dire au volume même du liquide, entraînant quelque difficulté de représentation. En fait, le choix de Onsager est conditionné par la nécessité de retrouver la formule de Clausius-Mossotti lorsque la contribution des dipoles permanents à la constante diélectrique disparaît, ce qui est le cas lorsqu'on opère dans le domaine des radiations visibles. Nous proposons de transposer cette méthode dans le cas des mélanges, ce qui conduit à une relation légèrement différente de la relation habituelle, et qui semble sensiblement plus en accord avec les résultats de l'expérience.

Nous partons des relations usuelles qu'on trouve dans tous les traités classiques ([1]), qui relient la constante diélectrique à la composition du mélange :

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{3\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0}\sum_i \mathrm{N}_i\left[\frac{\alpha_i}{1-g_i\alpha_i} + \frac{\mu_i^2}{3k\mathrm{T}(1-g_i\alpha_i)^2}\right], \tag{1}$$

N_i désigne le nombre de molécules par unité de volume, du constituant i, de polarisabilité α_i, et g_i le facteur du champ de réaction correspondant à cette espèce moléculaire

$$g_i = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{2(\varepsilon-1)}{(2\varepsilon+1)a_i^3}. \tag{2}$$

Avec un champ électromagnétique de fréquence suffisamment élevée pour que les dipôles permanents ne jouent plus de rôle, la relation précédente devient, en désignant par g_i' la nouvelle valeur du facteur g_i, et en prenant dans ce cas : $\varepsilon = n^2$,

$$\frac{(n^2-1)(2n^2+1)}{3n^2} = \frac{1}{\varepsilon_0}\sum_i \frac{\mathrm{N}_i\alpha_i}{1-g_i'\alpha_i},$$

avec

$$g'_i\,\alpha_i = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{2(n^2-1)\,\alpha_i}{2(n^2+1)\,a_i^3}.$$

Nous posons qu'on doit retrouver la relation de Clausius-Mossotti, soit

(3) $$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{1}{3\varepsilon_0}\sum_i \mathrm{N}_i\alpha_i.$$

L'identité des relations (2) et (3) nécessite le choix suivant de g_i :

$$1-g'_i\,\alpha_i = \frac{9n^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \quad \text{et} \quad g'_i\,\alpha_i = \frac{2(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)}.$$

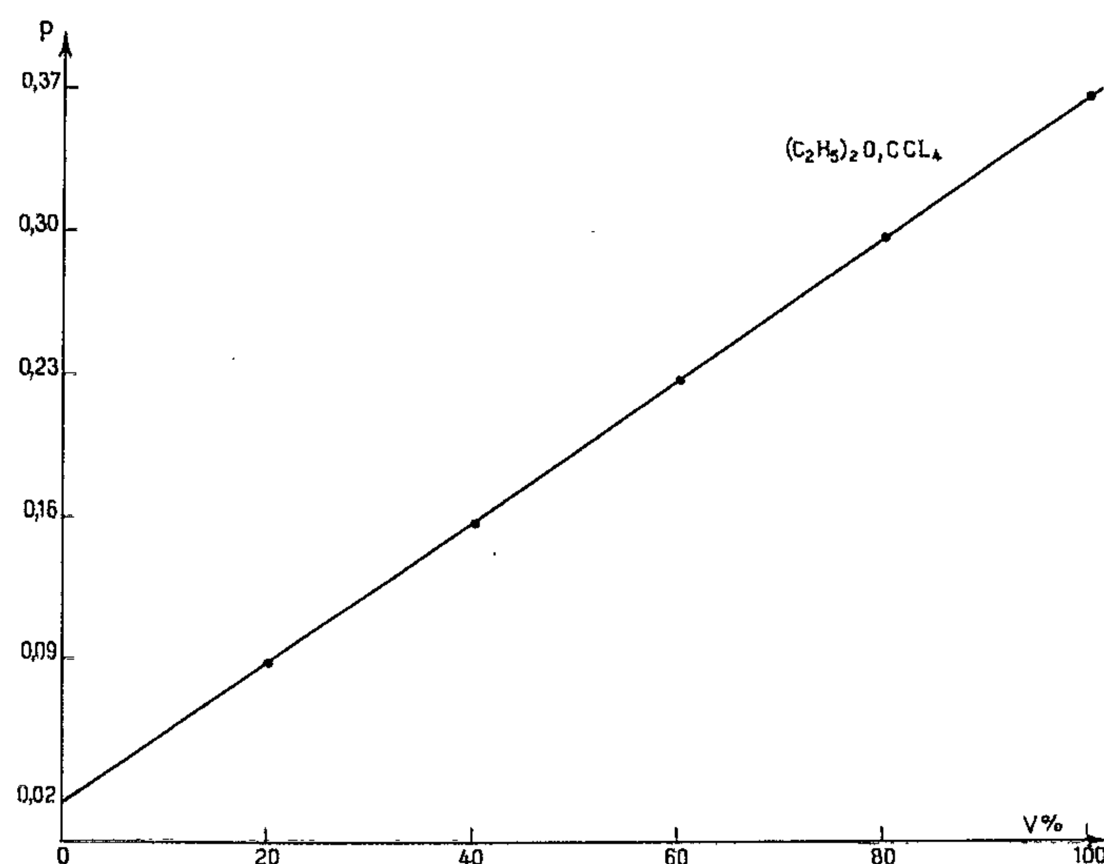


Fig. 1.

Compte tenu de la relation de définition de g_i, appliquée en prenant $\varepsilon = n^2$, pour passer à g'_i, il vient

$$\frac{\alpha_i}{a_i^3} = \frac{4\pi\varepsilon_0(n^2-1)}{n^2+2},$$

d'où

$$g_i\alpha_i = \frac{2(\varepsilon-1)(n^2-1)}{(2\varepsilon+1)(n^2+2)}.$$

Autrement dit, on parvient exactement à la même relation que pour le corps pur, avec un facteur : $1-g_i\alpha_i$ qui est le même pour les divers constituants du mélange. Il en résulte la formule définitive :

$$\mathrm{P} = \frac{(\varepsilon-n^2)(2\varepsilon+n^2)}{\varepsilon(n^2+2)^2} = \frac{1}{9k\mathrm{T}\varepsilon_0}\sum_i \mathrm{N}_i\mu_i^2.$$

Cette relation, particulièrement simple paraît représenter très convenablement les données de la littérature en ce qui concerne les mélanges

binaires. Nous l'appliquons en calculant l'indice de réfraction du mélange à partir de celui des constituants par la relation [2] :

$$n^2 = \sum \varphi_i n_i^2 \quad \text{(avec } \varphi_i\text{, volume partiel du constituant } i\text{)}$$

qui constitue une bonne approximation, même dans le cas d'un mélange de deux constituants présentant une forte interaction.

La courbe obtenue en portant en ordonnées la quantité P, calculée à partir des valeurs expérimentales de la constante diélectrique ε et de l'indice n du mélange, et en abscisses, la composition définie par le volume relatif V de l'un des constituants dans la solution, doit être une droite

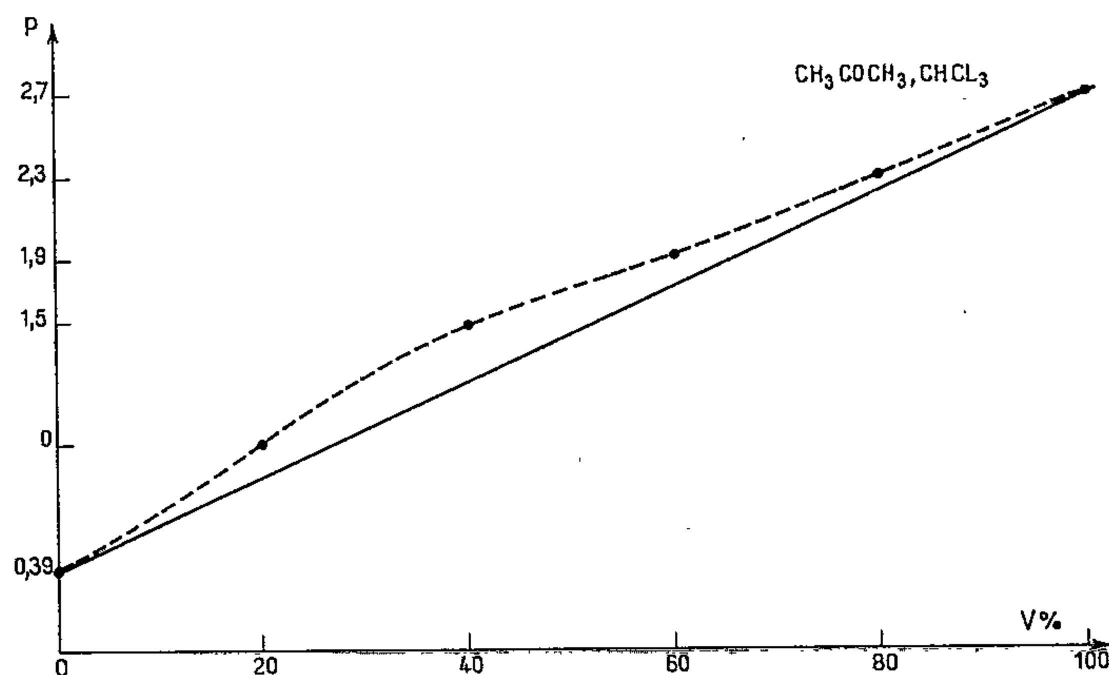


Fig. 2.

d'après la relation à laquelle nous avons abouti. Nous donnons deux exemples en utilisant les données de la littérature [3]. Le premier, concernant des mélanges d'oxyde d'éthyle et de tétrachlorure de carbone vérifie parfaitement ce résultat. Dans le second cas de mélanges d'acétone (A) et de chloroforme (B), les écarts sont susceptibles d'être interprétés par la formation d'associations, l'écart maximal intervenant très sensiblement pour la composition AB_2 qui correspond à une formule couramment admise.

En conclusion, la relation proposée semble constituer une base d'étude du comportement diélectrique des mélanges de liquides et de leurs associations éventuelles.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, Elsevier, 1952.
(2) C. J. F. Böttcher, *Loc. cit.*
(3) D. Decroocq, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 127.

(Laboratoire de Chimie théorique de la Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Échange du zinc entre un amalgame de zinc et une solution d'un sel de zinc en l'absence d'électrolyte de base.* Note (*) de Mlle **Marguerite Quintin** et M. **Michel Collier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'échange du zinc entre amalgame et solution est étudié au moyen du traceur radioactif ^{65}Zn. Les résultats obtenus, avec des solutions très pures et exemptes d'électrolyte de base montrent l'existence probable d'un phénomène secondaire prenant part au contrôle de la vitesse de l'échange.

De nombreux auteurs ont signalé que les courants d'échange entre électrodes métalliques et solutions aqueuses du même cation étaient influencés par la nature de l'anion associé au cation métallique.

Dans le but d'étudier le mécanisme de cette influence, il nous a paru intéressant de reprendre, dans des conditions un peu différentes, des travaux effectués antérieurement [(1), (2)]. Ces recherches étaient destinées à mesurer le courant d'échange du zinc entre une solution et une électrode d'amalgame de grande surface, au moyen du traceur radioactif ^{65}Zn.

Lorsque la vitesse de la réaction d'échange est contrôlée par un mécanisme réactionnel unique d'ionisation-décharge, on sait que la radioactivité de la solution varie exponentiellement en fonction du temps : elle croît ou décroît suivant que l'une ou l'autre phase est marquée par les ions radioactifs, et atteint la valeur limite imposée par le rapport des atomes de zinc des deux phases.

a. Dans le cas où l'amalgame est marqué, on peut suivre la vitesse d'ionisation des atomes de l'amalgame, et l'activité spécifique de la solution croît suivant la loi

$$A = A_{\infty}(1 - e^{-kt}),$$

A est l'activité de la solution au temps t;
A_{∞}, l'activité limite atteinte au bout d'un temps infini;
k, une constante caractéristique de la vitesse de la réaction.

b. Dans le cas où la solution est marquée, et possède au temps zéro une activité spécifique A_0, on suit la décroissance de l'activité de la solution, correspondant à la réaction de décharge. La loi de cette décroissance s'écrit d'une manière légèrement différente :

$$A = (A_0 - A_{\infty})e^{-kt} + A_{\infty}.$$

Il est commode, étant données les équations ci-dessus, de tracer les courbes en coordonnées semi-logarithmiques, qui, dans ce cas, doivent être des droites, dont les pentes nous donnent la constante k.

Nos mesures ont été effectuées à la température ambiante dans une cellule réalisée selon le modèle imaginé par Losev (3), où l'agitation méca-

nique était remplacée par une agitation au moyen d'un courant gazeux. Le gaz employé était l'argon U; il permettait en même temps de désaérer la solution d'échange, évitant ainsi une oxydation possible de l'amalgame.

Ce dernier était préparé par électrolyse lente d'une solution de chlorure de zinc, contenant de l'isotope ^{65}Zn radioactif; il était ensuite introduit dans la cellule d'échange, puis mis en contact avec la solution inactive.

L'évolution de la radioactivité spécifique de la solution en fonction du temps était suivie au moyen d'un compteur à scintillations permettant de mesurer l'activité γ, et d'obtenir une très bonne précision, étant donnée

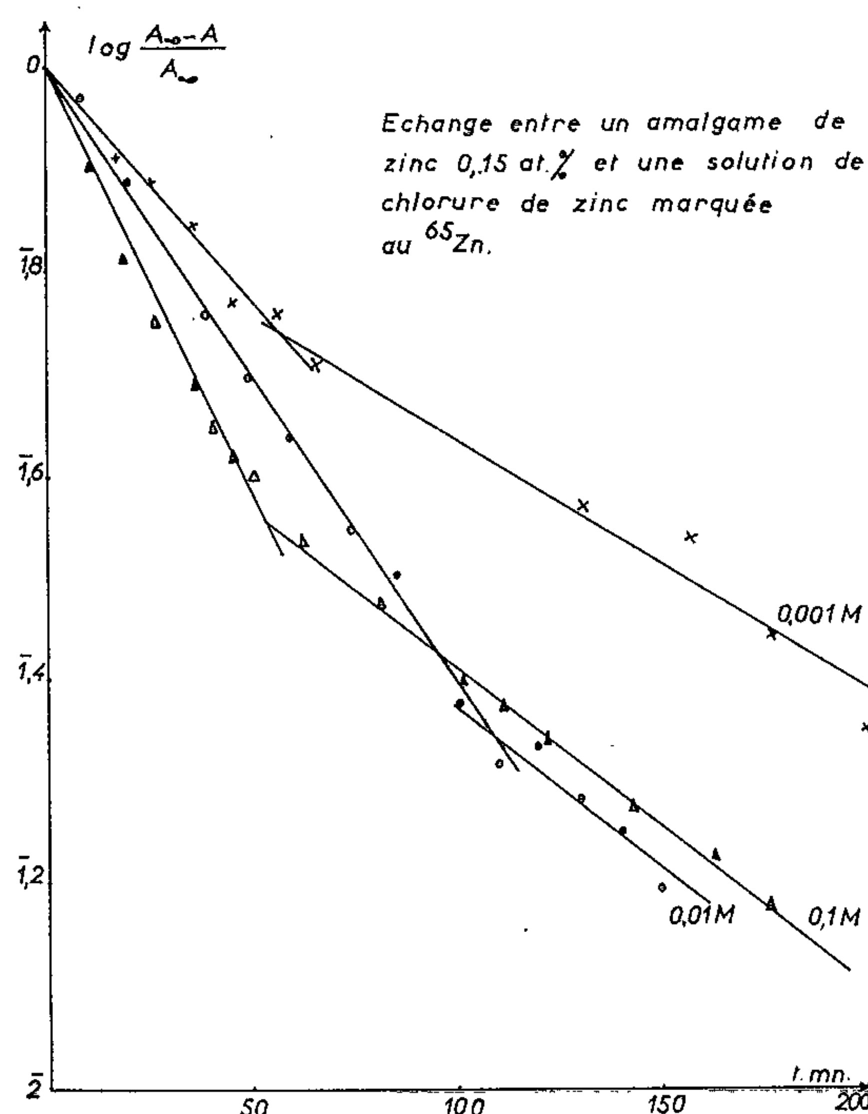


Fig. 1.

la proportion importante de ce rayonnement (44 %) dans la désintégration de ^{65}Zn. Les échantillons prélevés avaient un volume rigoureusement constant, et étaient, après la mesure, renvoyés dans la solution.

Toutes les solutions étaient préparées à partir de produits Merck « pour analyse » et d'eau bidistillée sur permanganate de potassium.

Les résultats suivants ont été obtenus en utilisant toujours un amalgame de concentration égale à 0,15 at. Zn %.

1° En utilisant des solutions de chlorure de zinc, dont les concentrations variaient entre 0,001 et 1 M, nous avons constaté que les courbes étaient formées de deux droites et non d'une seule (*fig.* 1).

— La pente des portions correspondant au début de l'échange croît bien (en valeur absolue) en fonction de la concentration, comme le prévoit la théorie.

— Les parties correspondant à la fin de l'échange présentent des pentes dont la variation avec la concentration est très faible sinon nulle, mais le calcul d'erreur montre que, lorsque la valeur de $(1 - A/A_\infty)$ devient inférieure à 0,4, l'erreur absolue commise sur le logarithme correspondant devient très grande. D'autre part, l'erreur commise sur la détermination de A_∞ influence peu les premiers points de la courbe, mais affecte beaucoup les derniers.

Cependant, s'il est difficile d'utiliser quantitativement la pente, la forme de ces courbes ne peut être mise en doute.

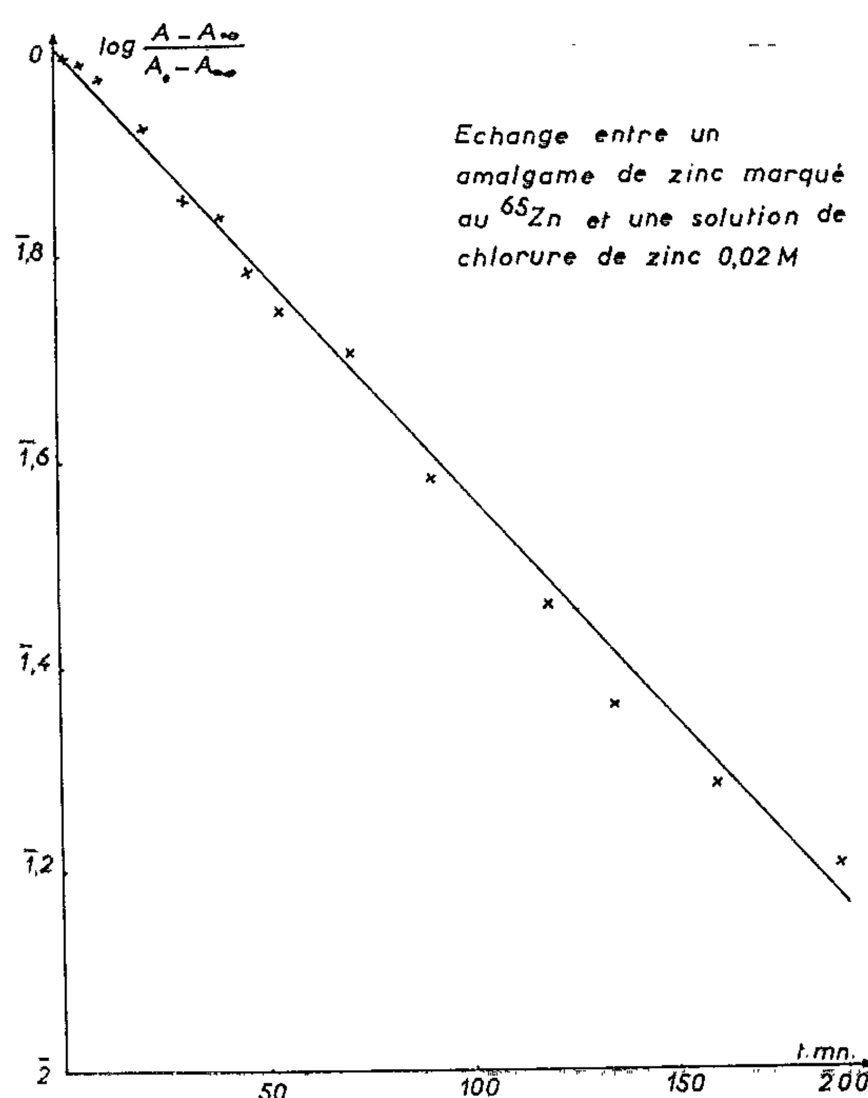


Fig. 2.

2° Afin de suivre la décharge des ions zinc sur la surface métallique, l'échange inverse a été réalisé en employant une solution d'échange d'activité spécifique initiale A_0.

Les variations de la quantité $\log (A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty) = f(t)$ nous ont donné une droite unique (*fig.* 2).

3° D'autres expériences ont été conduites en utilisant des solutions contenant des anions différents; signalons notamment que le courant d'échange est très faible avec l'acétate de zinc, et donne deux droites, tandis qu'il est très fort avec le perchlorate de zinc et ne donne qu'une seule droite.

4° Enfin, une expérience complémentaire réalisée dans une cellule siliconée nous a permis d'obtenir, pour l'échange avec une solution de chlorure, une droite unique.

L'ensemble de ces résultats nous conduit à penser qu'en présence d'ions Cl^- un phénomène secondaire prend part au contrôle de la vitesse de l'échange. D'autre part, il semble que ce phénomène soit lié à l'adsorption des anions au niveau de la couche double, puisqu'en effet il disparaît avec des anions non adsorbables tels que ClO_4^-, et puisque les facteurs modifiant les conditions d'adsorption de la surface exercent une influence considérable sur l'allure de l'échange.

Enfin, la concentration en ions zinc ne modifiant que très peu (ou pas du tout) la pente des secondes parties des droites, on peut penser que le phénomène qu'elles représentent n'est pas le simple transfert de charge envisagé ci-dessus.

Ces résultats montrent l'importance de l'état de surface et de l'adsorption des ions étrangers dans les phénomènes d'échange interphase. Les expériences en cours doivent permettre de préciser leur rôle.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) N. B. Miller et V. A. Pleskov, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 74, 1950, p. 323.

(2) G. M. Budov et V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 122, 1958, p. 90.

(3) V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 100, 1955, p. 111.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur le caractère d'idéalité des mélanges de nitrate de potassium et nitrate d'argent fondus.* Note (*) de

MM. **Yves Doucet** et **Charles Naccache**, présentée par M. Jean Lecomte.

Avec certaines valeurs fournies par la littérature pour les chaleurs de fusion des sels purs et les chaleurs spécifiques à l'état solide et liquide, on peut dire que les solutions KNO_3—$AgNO_3$ sont très proches de l'idéalité. Mais, des mesures calorimétriques précises seraient hautement désirables pour fixer d'une façon définitive, le comportement de ces solutions.

En 1953, nous avons signalé (1) le caractère idéal des solutions réciproques de nitrate d'argent et de nitrate de potassium fondus. A cette date, c'était le seul exemple d'idéalité des solutions salines. D'ailleurs, le critère utilisé : application de la formule Le Chatelier-Schröder-Van Laar n'était établi que pour les solutions organiques. Mais si les théories de R. Haase et de Temkin n'étaient pas encore publiées, on connaissait cependant la « règle de l'ion commun » de Stortenbecker que Darmois appliquait, avec succès, aux hydrates salins. A cause de l'ion commun NO_3^- nous pouvions donc écrire sans erreur,

$$\mathrm{Log}\, N_1 = \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{L_1}{T}\, dT,$$

N_1, fraction molaire du solvant en équilibre avec sa phase solide pure à la température T°K; L_1, chaleur de fusion du solvant à cette température. La difficulté d'intégrer provient de l'ignorance de L_1 à la température de fusion T_0 et entre T_0 et T. Depuis 1953, nous avons de meilleures valeurs. D'autre part, nous disposons maintenant d'une technique d'enregistrement de la courbe de fusion qui nous donne, avec une plus grande sensibilité, une précision accrue.

Solvant $AgNO_3$, *soluté* KNO_3. — La méthode de mesure a été décrite ailleurs (2). Nous avons trouvé que le nitrate d'argent pur, Merck, fond à 209,46°C, la seconde décimale provenant de moyennes. Nous plaçons l'eutectique à $N_{Ag} = 0{,}565$, $T_e = 122{,}5$°C. Les résultats des mesures sont portés sur le graphique avec, en abscisses, 1000/T et en ordonnées, $\log_{10} N_{Ag}$. La pente, en un point courant de la courbe expérimentale, vaut L/R, *si la solution est idéale*. De toute façon, à l'origine, elle vaut L_0/R si L_0 est la chaleur de fusion du sel pur. Nous trouvons ainsi 2,7 kcal/mole. La littérature donne 2 580 cal/mole [Goodwin et Kalmus (3)], 2 752 à 2 796 [Magnus et Oppenheimer (4)], 2 937 [Lange (5)], 2 960 [Janz, James et Goodkin (6)], 2 990 et 3 041 [Guinchant (7)] et 3 044 [Rolla et Franzosini (8)]. La valeur critique fournie par Kelley (9) est 2 760. Elle correspond bien à nos mesures cryométriques. Quant à la variation de L_{Ag} avec la température, nous avions pris, en 1953, dans le calcul, 7 cal/mole pour la différence des chaleurs spécifiques du nitrate d'argent liquide et solide. Or Kelley donne main-

tenant : 30,60 — 25,50 = 5,1 cal/mole, valeur sans doute préférable. En fin de compte, la solution idéale aurait pour équation,

$$\log_{10} N_{Ag} = 1,2502 - \frac{603,1}{T} + \varepsilon\left(\frac{1}{T}\right),$$

avec

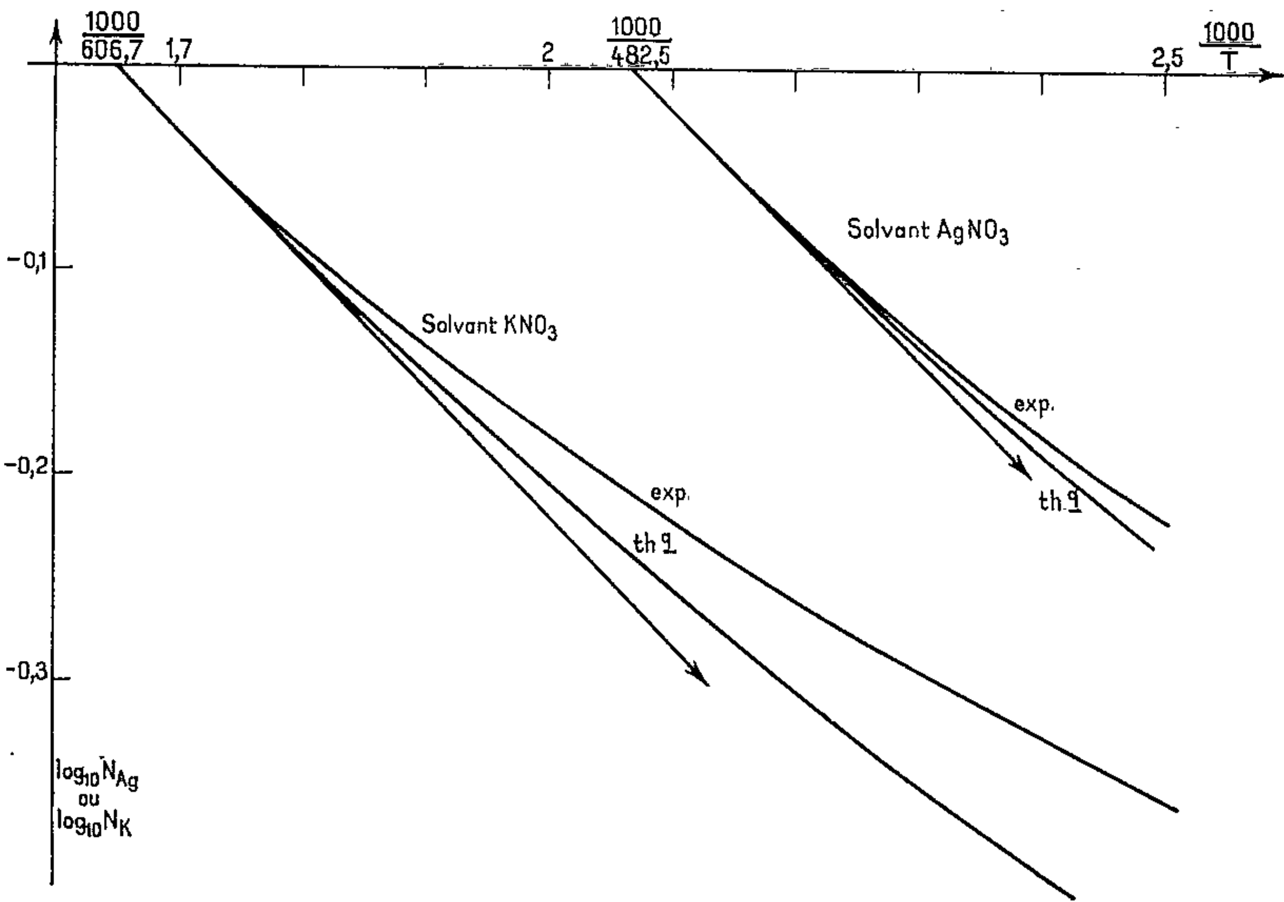
$$\varepsilon\left(\frac{1}{T}\right) = 1,112\left(\frac{482,5}{T} - 1 - \mathrm{Log}_e \frac{482,5}{T}\right).$$

La comparaison avec l'expérience, pour divers points de la courbe, est indiquée tableau I, et l'écart est mis sous la forme du coefficient d'activité du solvant $AgNO_3$.

TABLEAU I.

$\frac{1000}{T}$		2,10.	2,15.	2,20.	2,25.	2,30.	2,35.	2,40.	2,47.
N_{Ag}		0,9627	0,9004	0,8412	0,7900	0,7447	0,7015	0,6638	0,6200
$-\log N_{Ag}$	théor.	0,0161	0,0454	0,0751	0,1021	0,1298	0,1570	0,1839	0,2207
	exp.	0,016	0,045	0,075	0,1024	0,128	0,154	0,178	0,2076
f_{Ag}		1	1	1	1	0,996	0,993	0,987	0,97

Ce coefficient f_{Ag} reste si voisin de l'unité que la différence peut être mise sur le compte d'une mauvaise valeur de Δc, ou plutôt de la variation de la chaleur spécifique avec la température, dont nous ne pouvons tenir compte, faute de document.



Mais si la valeur $L_{Ag} = 3\,044$ cal/mole devait être utilisée, alors le mélange s'éloignerait très vite de l'idéalité. L'écart serait sensible dès $N_{Ag} = 0,9$ ($f_{Ag} = 0,97$), et vers l'eutectique on aurait $f_{Ag} = 0,8$ seulement.

Solvant KNO_3, *soluté* $AgNO_3$. — Les résultats expérimentaux, portés sur le graphique $\log N_K$ contre 1000/T, donnent une courbe dont la tangente

à l'origine correspond mieux à $L_K = 2\,400$ cal/mole, valeur récente de Franzosini et Sinistri [11], qu'avec $L = 2\,572$, valeur de Goodwin et Kalmus [3], utilisée dans nos précédentes déterminations [1]. Signalons aussi que Sokolov et Schmidt [10] donnent une valeur plus faible, 2 300, et que la valeur critique de Kelley [9], 2 800, est nettement au-dessus de tous ces nombres.

Nous avions pris [1] pour la différence des chaleurs spécifiques $\Delta C = 4,1$ d'après Goodwin et Kalmus, Kelley donne maintenant $\Delta C = 0,7$ cal/mole. En résumé (en cal/mole), avec $L = 2\,400$ et $\Delta C = 0,7$, l'équation de la courbe idéale est,

$$\log N_K = 0,8600 - \frac{521,7}{T} + \varepsilon\left(\frac{1}{T}\right),$$

$$\varepsilon\left(\frac{1}{T}\right) = 0,152\left(\frac{606,7}{T} - 1 - \operatorname{Log}_e \frac{606,7}{T}\right).$$

Elle s'écarte un peu de la courbe expérimentale, comme le montre le tableau II.

Tableau II.

$\frac{1000}{T}$...		1,7.	1,8.	1,9.	2.	2,1.	2,2.	2,3.	2,4.	2,45.
N...		0,9397	0,8318	0,7456	0,6645	0,6026	0,5617	0,5188	0,4814	0,4663
$-\log N_K$	théor...	0,0270	0,0786	0,1298	0,1804	0,2308	0,2809	0,3319	0,3799	0,4045
	exp...	0,0271	0,0801	0,1275	0,1775	0,2200	0,2505	0,2850	0,3175	0,3313
f_K...		1	1	1	0,99	0,98	0,93	0,90	0,87	0,84

La même question se pose. Cet écart est-il dû à la non-idéalité des solutions ou à une connaissance imparfaite des termes L et ΔC ? Gardant $L = 2\,400$, nous avons calculé la valeur que devrait avoir ΔC pour faire coïncider les deux courbes. Nous trouvons, pour les solutions concentrées, 1,5 cal/mole. En comparaison des nombres donnés ci-dessus, la valeur que nous proposons est parfaitement plausible. Des mesures précises, *par voie calorimétrique* sont souhaitables. C'est l'association calorimétrie-cryométrie qui permettra de fixer, d'une façon indubitable, la nature thermodynamique des solutions.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

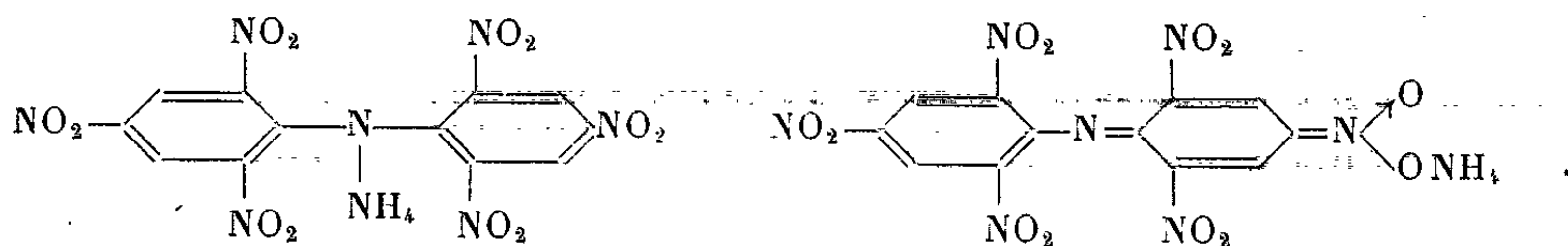
(1) Y. Doucet et J. A. Le Duc, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 52.
(2) Y. Doucet, *Techniques modernes et Applications de la Cryométrie*, Dunod, Paris, 1959, p. 77.
(3) H. M. Goodwin et H. T. Kalmus, *Phys. Rev.*, 28, 1909, p. 1.
(4) A. Magnus et F. Oppenheimer, *Z. anorg. allgm. Chem.*, 16, n° 8, 1927, p. 305.
(5) N. A. Lange, *Handbook of Chem. and Phys.*, 1951, p. 1509.
(6) G. J. Janz, D. W. James et J. Goodkin, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 937
(7) Guinchant, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 569.
(8) M. Rolla et P. Franzosini, *Ann. Chim. Ital.*, 48, n° 10, 1958, p. 723.
(9) K. K. Kelley, *Bull. Mines N. B. S.*, 371, 1934 et 584, 1960.
(10) V. A. Sokolov et N. E. Schmidt, *Izvest Sektora Fiz Khim. Anal. Inst. Obschei i Neorg.*, 26, 1955, p. 123.
(11) P. Franzosini et C. Sinistri, *Ric. Sc. Acad. Ital.*, 3, n° 4, 1963, p. 411.

(*Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de Marseille*, 3e.)

RADIOCHIMIE. — *Irradiation par les rayons* γ *de* ^{60}Co *du sel d'ammonium de l'hexanitrodiphénylamine* [1]. Note (*) de Mlle **Odette Bagno** et M. **Paul Bonet-Maury**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le sel d'ammonium de l'hexanitrodiphénylamine irradié par les rayons γ de ^{60}Co, soit en milieu tampon phosphate (pH 7), soit en milieu $NaHCO_3$ (pH 8,35), est décoloré. La variation de densité optique mesurée à 420 mμ est proportionnelle à la dose absorbée tant que l'effet hypsochrome n'est pas atteint.

L'étude de la radiolyse de solutions aqueuses de colorants a été abordée depuis longtemps dans le but de trouver des méthodes simples pour la mesure des doses absorbées par des systèmes chimiques ou biologiques soumis à l'action des rayonnements ionisants [(2) à (5)]. Nous avons expérimenté dans le même dessein le sel d'ammonium de l'hexanitrodiphénylamine. Ce colorant qui correspond aux formes indiquées ci-dessous [(6), (7)], est stable en solution aqueuse très diluée.



Son spectre présente un maximum d'absorption à 420 mμ (*fig.* 1), ce qui permet de suivre par spectrophotométrie la décoloration produite par l'irradiation.

Nous avons soumis des solutions aqueuses de ce colorant au rayonnement d'une source de ^{60}Co, dont la dosimétrie exacte était faite par la méthode de Fricke (G = 15,6). Toutes les irradiations ont eu lieu en présence d'air à 18 ± 2°.

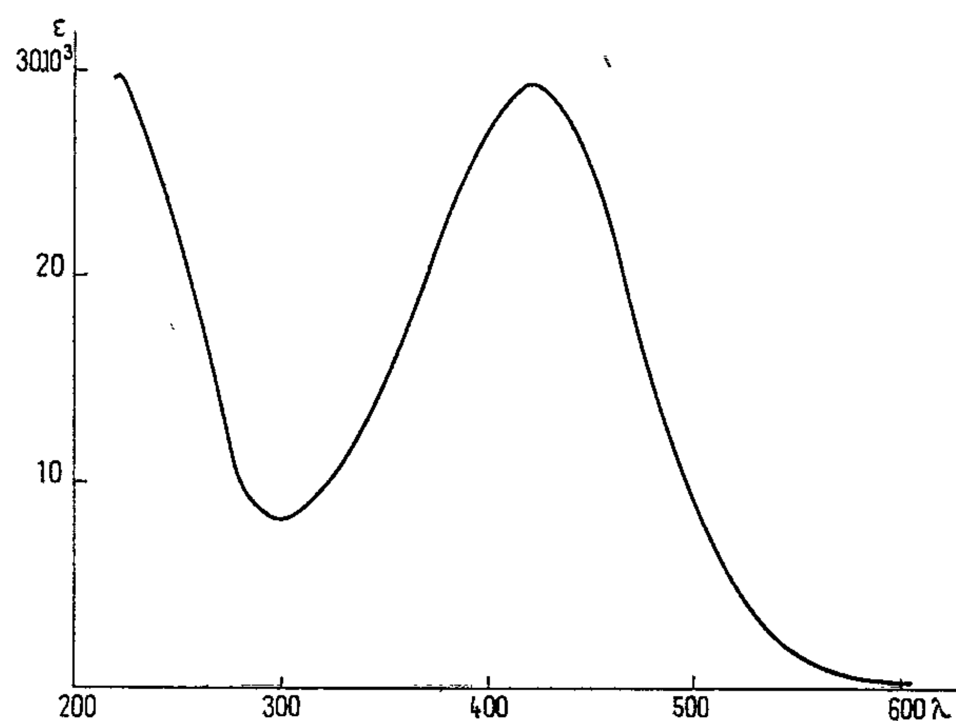


Fig. 1. — Coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde en millimicrons.

Les premières expériences ont montré qu'en irradiant le sel d'ammonium de l'hexanitrodiphénylamine dans l'eau tridistillée (pH 6,3 environ), sa décoloration s'accompagnait d'une acidification du milieu. L'étude a donc été poursuivie sur des solutions maintenues à différents pH par

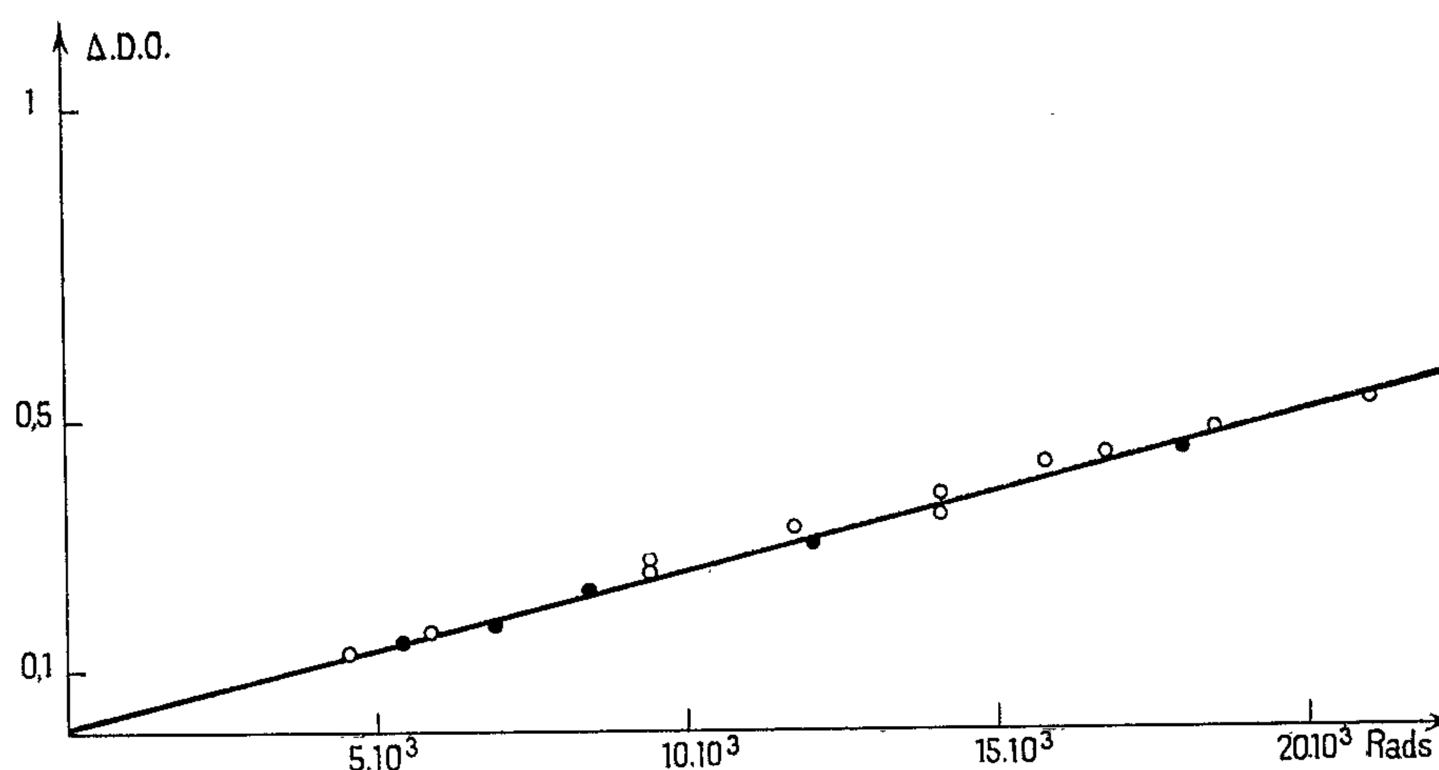


Fig. 2. — Colorant + tampon phosphate pH 7.

Concentration colorant 8,77.10⁻⁵ M. Diminution de la densité optique à 420 mμ en fonction de la dose absorbée. Débit de dose de l'ordre de 1000 rad/mn (○). Débit de dose de l'ordre de 100 rad/mn (●).

addition, avant irradiation, soit de tampons phosphates, soit de $NaHCO_3$. Les solutions suivent dans tous les cas la loi de Beer à 420 mμ et, pour cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction moléculaire est 28 500 ± 500.

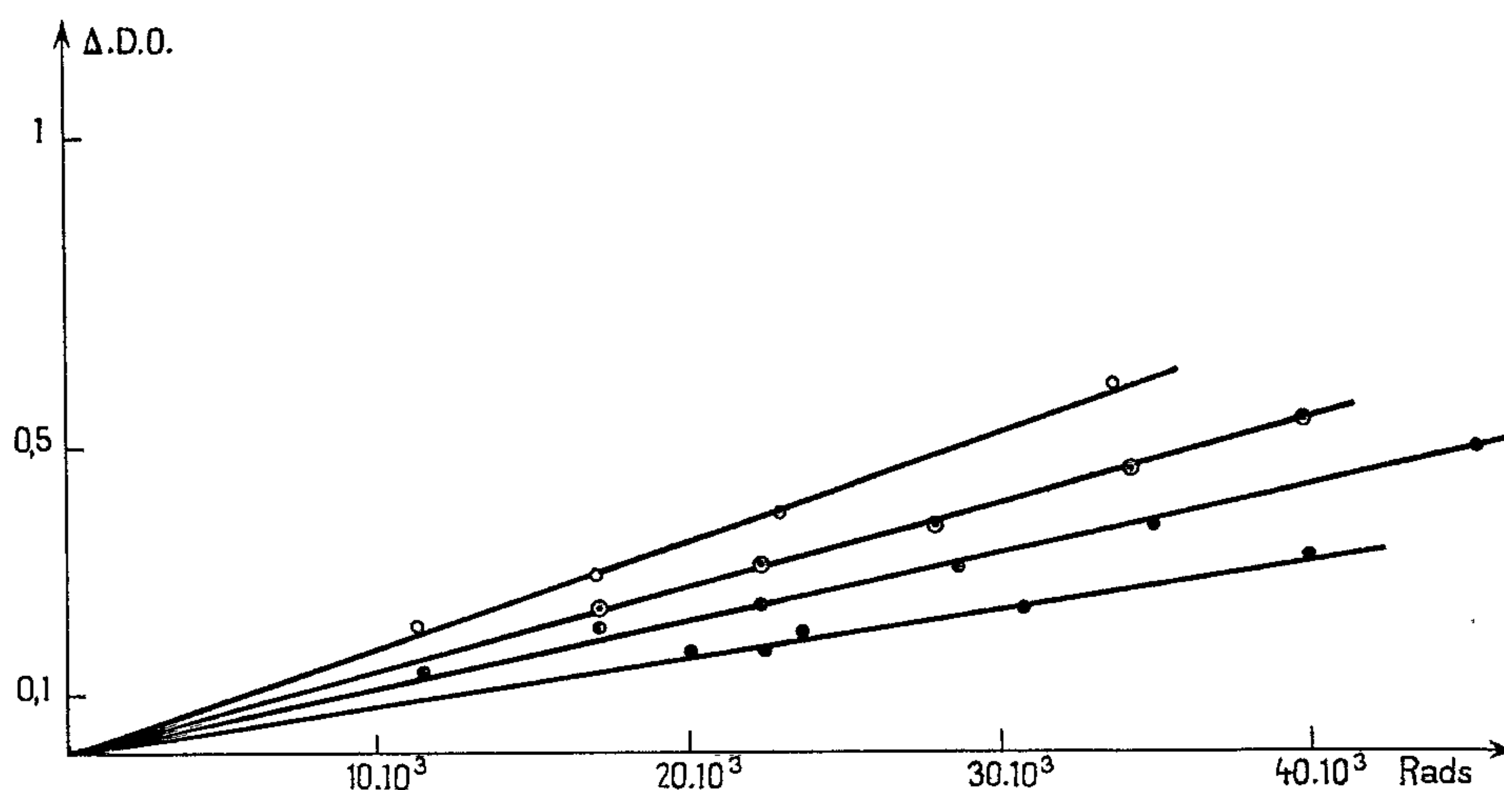


Fig. 3. — Colorant + $NaHCO_3$.

Diminution de densité optique à 420 mμ en fonction de la dose absorbée. Concentration $NaHCO_3$: 0,95.10⁻² M (○); 2,38.10⁻² M (⊙); 4,75.10⁻² M (⊗); 9,50.10⁻² M (●).

a. L'irradiation du colorant maintenu à pH 7 à l'aide d'un tampon phosphate montre que : 1° la variation de densité optique est proportionnelle à la dose absorbée; 2° le rendement de destruction par les rayons γ est indépendant du débit de dose pour les intensités dont nous disposons (100 et 1000 rad/mn environ) (*fig.* 2).

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale C en colorant : en solution très diluée le G (rendement de destruction pour 100 eV/ml) est fonction de cette concentration, mais sa variation devient négligeable pour des valeurs d'environ 8.10^{-5} M.

Pour $C = 4,37.10^{-5}$ M	....	$G = 0,43 \pm 0,03$
» 6,57 »	....	» 0,92 »
» 7,70 »	....	» 0,99 »
» 8,77 »	....	» 1,01 »

b. Dans une autre partie de cette étude, les irradiations étaient faites sur des solutions aqueuses du colorant contenant $NaHCO_3$, le pH initial étant de 8,35. La variation de densité optique était encore proportionnelle à la dose absorbée; de plus, nous avons constaté que le rendement de destruction G, décroissait pour des concentrations initiales croissantes en $NaHCO_3$, ce qui suggère un phénomène de compétition (*fig.* 3).

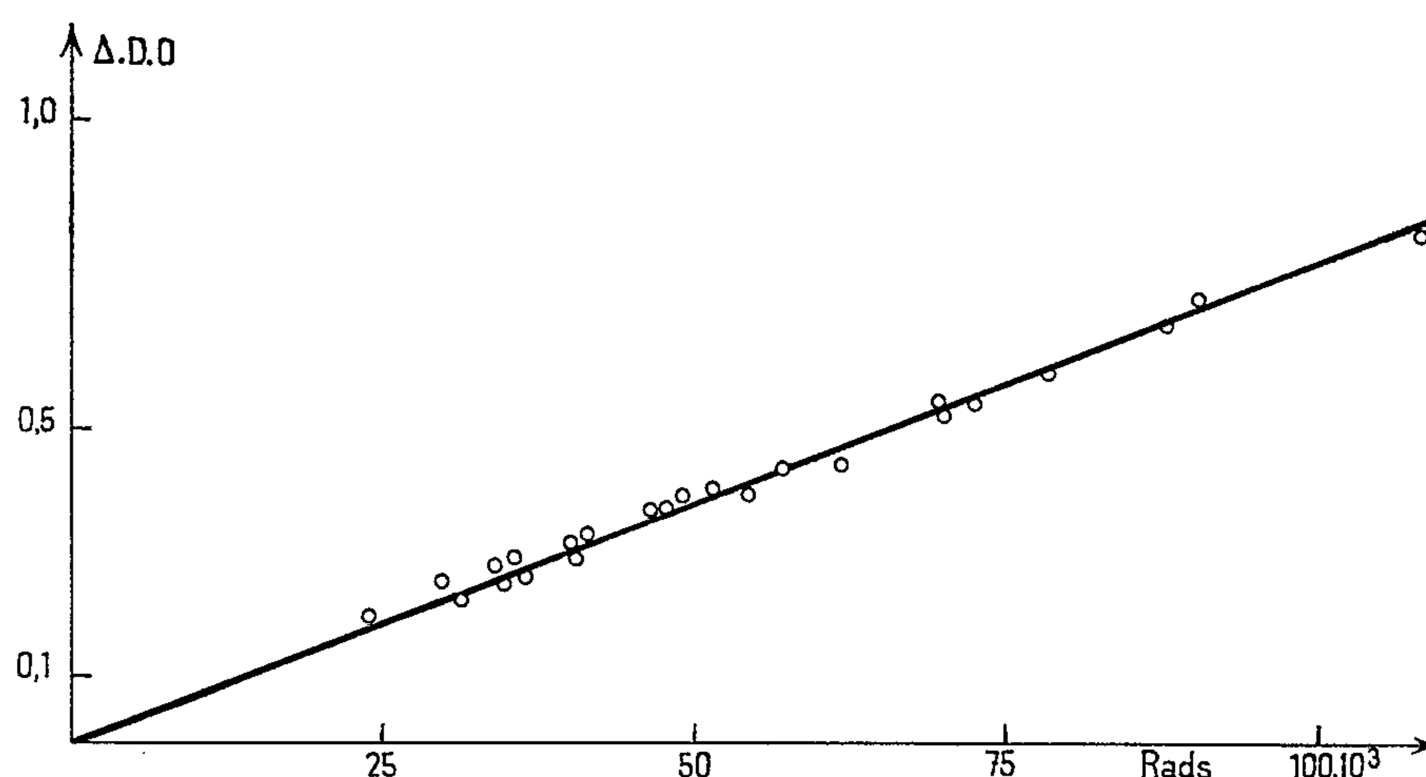


Fig. 4. — Colorant $8,77.10^{-5}$ M + $NaHCO_3$ $9,5.10^{-2}$ M.
Diminution de la densité optique à 420 mμ
en fonction de la dose absorbée jusqu'à 100 000 rads.

Une étude plus approfondie permettra de préciser ce point, mais d'ores et déjà il semble possible d'envisager l'emploi de ce colorant comme dosimètre en se plaçant dans les conditions définies dans ce travail.

1° En milieu tampon phosphate pH 7, pour une concentration en colorant de l'ordre de 8.10^{-5} M la réponse est linéaire jusqu'à 20 000 rads environ.

2° Pour une concentration du même ordre en colorant et en présence de $NaHCO_3$ (8 g/l), on peut obtenir une réponse linéaire jusqu'à 100 000 rads environ (*fig.* 4). Dans tous les cas, la limite est due à un effet hypsochrome qui interdit toute mesure valable à 420 mμ pour les doses plus fortes.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme A. Cohen.

(2) W. Stenstrom et A. Lohmann, *Radiology*, 16, 1931, p. 322.

(3) G. L. Clark et K. R. Fitch, *Radiology*, 17, 1931, p. 285.

(4) W. Seitz, *Strahlentherapie*, 61, 1938, p. 140.

(5) *Nucleonics*, 17, 1959, p. 73.

(6) Hantzch, *Ber.*, 41, 1908, p. 1745.

(7) V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, XII, p. 310.

(*Institut du Radium*, B. P. n° 1, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la chloro-2 hydroxy-3 naphthoquinone-1.4*. Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La chloro-2 hydroxy-3 naphthoquinone-1.4 de formule chimique $C_{10}O_3H_5Cl$ cristallise dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins mesurés à la chambre à monocristal de Bragg sont les suivants :

$a = 8,25 \pm 0,02$ Å; $b = 3,92 \pm 0,02$ Å (axe d'allongement du cristal);
$c = 14,39 \pm 0,03$ Å; $\beta = 113°20'$; $V = 427$ Å^3.

Nombre de molécules par maille ; 2

Groupe de symétrie : P*c*.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigramme de De Jong.

La détermination de la structure a été possible à partir de la seule fonction de Patterson.

Nous avons obtenu :

— les coordonnées approchées x et z des différents atomes par la projection $h0l$ de type P 1;

— le niveau y de l'atome de chlore par l'étude comparée des « projections généralisées » suivant Ox et Oy et des sections perpendiculaires à ces directions;

— l'orientation moléculaire par les projections $hk0$ et $0kl$.

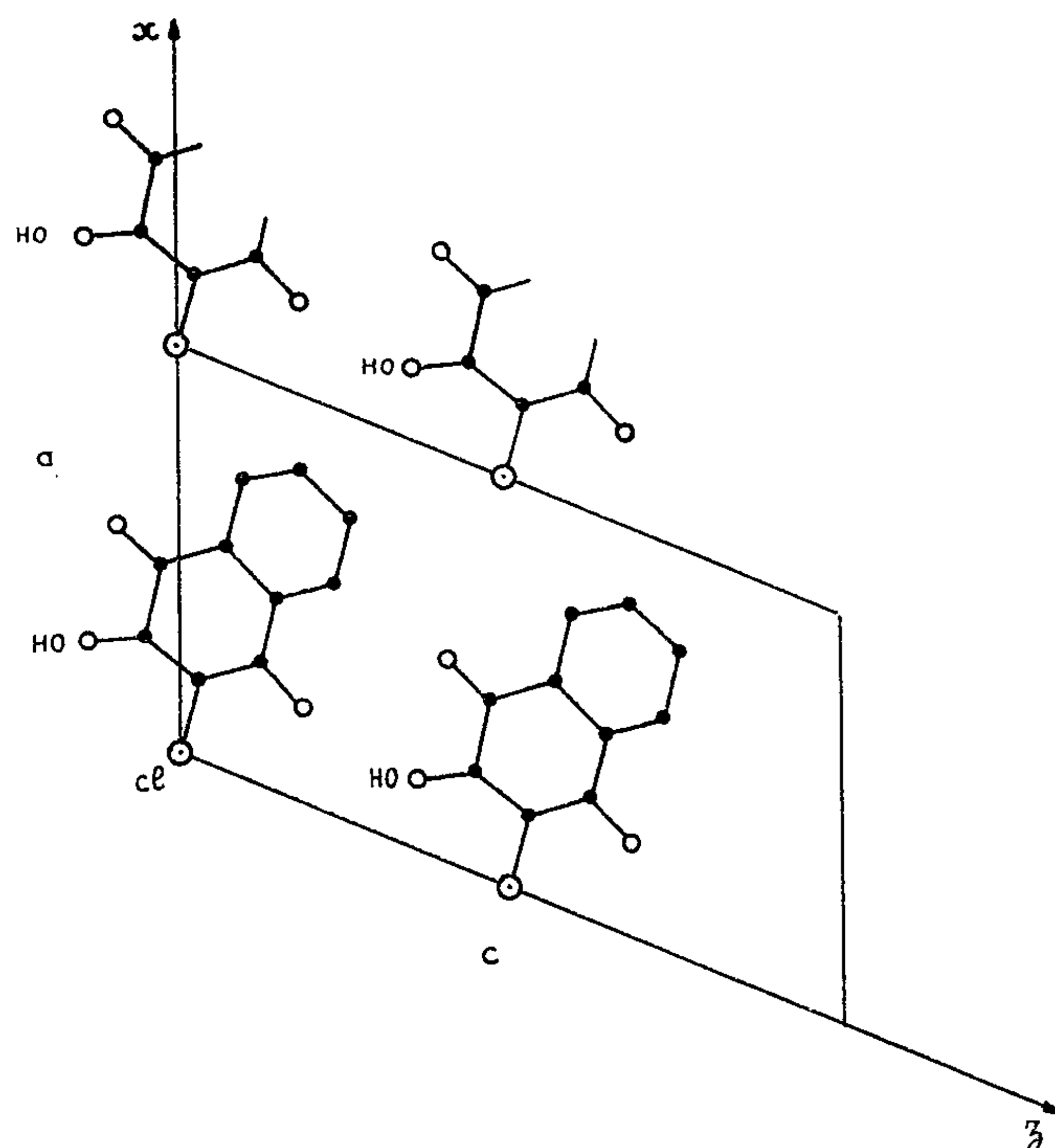


Fig. 1.

La structure établie à partir de ces données a été améliorée par affinement automatique sur ordinateur I.B.M. 1620. Au cours des cinq cycles d'affinement des 386 plans indépendants, le coefficient de reliabilité s'est abaissé de la valeur 0,28 à 0,13. A de stade d'affinement le coefficient moyen d'agitation thermique des différents atomes est $B \simeq 5 \text{ Å}^2$.

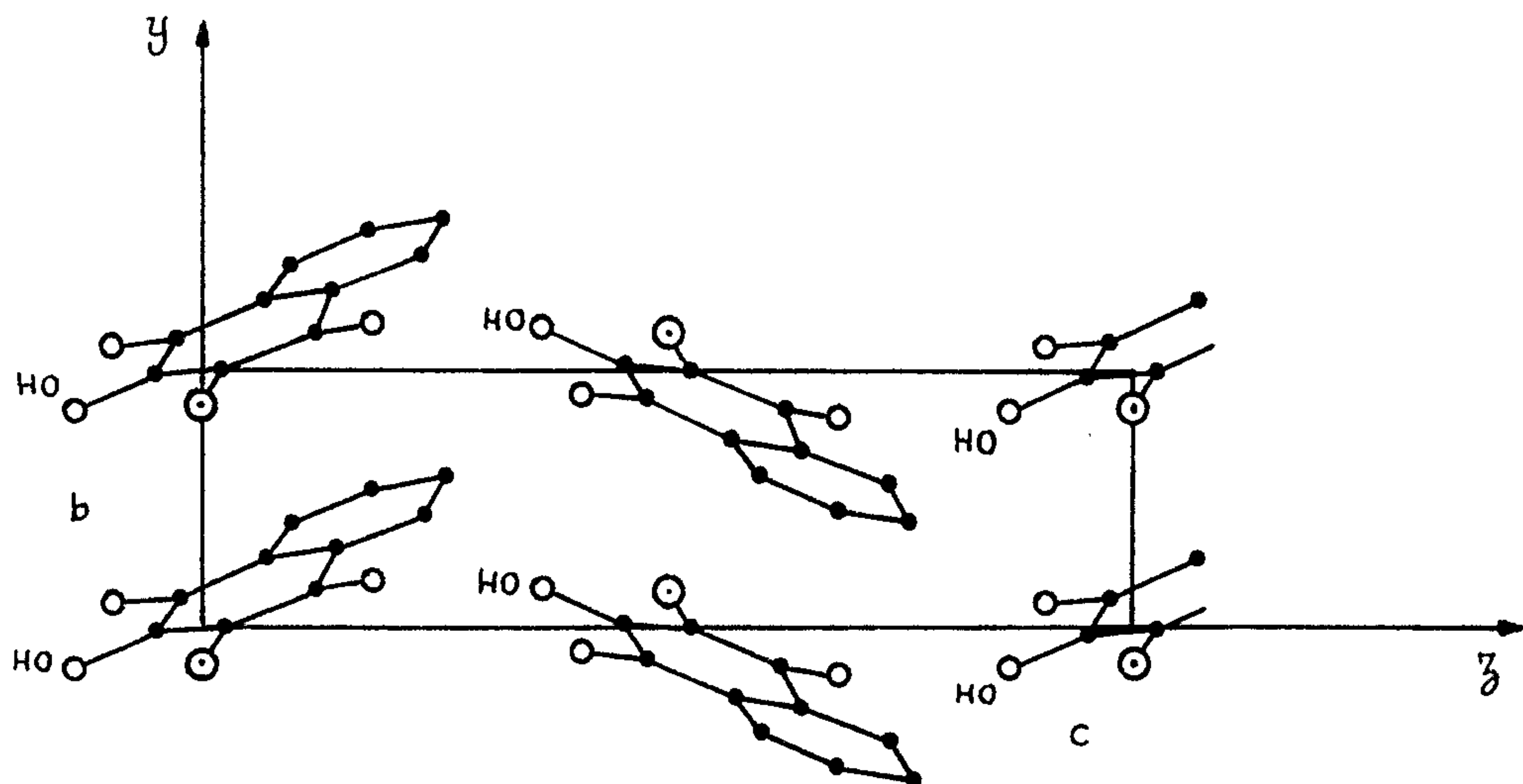


Fig. 2.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	x.	y.	z.
C_1	0,300	0,140	0,120
C_2	0,200	0,010	0,025
C_3	0,265	−0,020	−0,050
C_4	0,445	0,090	−0,025
C_5	0,730	0,410	0,095
C_6	0,820	0,555	0,185
C_7	0,745	0,595	0,260
C_8	0,570	0,455	0,235
C_9	0,470	0,305	0,145
C_{10}	0,550	0,275	0,070
O_1	0,230	0,180	0,185
O_4	0,505	0,085	−0,095
O(H)	0,180	−0,165	−0,140
Cl	0,000	−0,145	0,000

Nous poursuivons l'affinement afin de préciser les coordonnées atomiques et les coefficients B_i d'agitation isotropes ou anisotropes, de ces différents atomes.

Les figures 1 et 2 représentent les projections $h0l$ et $0kl$ de la structure. Cette structure entre dans le cadre d'une étude faite sur les dérivés de la naphthoquinone-α à propriétés vitaminiques K [(1), (2), (3)].

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. GAULTIER et C. HAUW, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 619.

(2) M. BRETON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3489.

(3) J. GAULTIER et C. HAUW, *Acta Cryst.* (sous presse).

(*Laboratoire de Cristallographie physique, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de spinelles séléniés des terres rares, de l'yttrium et du scandium.* Note (*) de Mlle **Micheline Guittard**, MM. **Charles Souleau** et **Hassan Farsam**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le séléniure de magnésium MgSe se combine aux séléniures des terres rares de formule générale L_2Se_3, en donnant des spinelles MgL_2Se_4 (L = Ho à Lu). Des composés du même type sont obtenus avec l'yttrium et le scandium. Le séléniure de manganèse MnSe ne donne des spinelles qu'avec l'ytterbium, le lutécium et le scandium. Tous ces spinelles sont normaux; le paramètre de position du soufre garde sensiblement la même valeur $u = 0{,}380 \pm 0{,}003$.

Au cours de recherches faites précédemment dans notre laboratoire ([1]), il a été montré que le sulfure de magnésium, le sulfure de manganèse et le sulfure de fer II se combinent avec les sulfures L_2S_3 de thulium ([2]), d'ytterbium, de lutécium et de scandium, pour donner des composés ML_2S_4, ayant la structure cristalline des spinelles normaux. Les composés ML_2S_4 formés par les éléments qui précèdent le thulium dans la série des terres rares possèdent d'autres types cristallins (tableau I).

TABLEAU I.

Répartition de la structure spinelle dans les composés ML_2S_4 *et* ML_2Se_4 *des terres rares, de l'yttrium et du scandium.*

	Dy.	(Y).	Ho.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.	(Sc).	
Mg..........	–	–	–	–	+	+	+	+	Spinelles soufrés ML_2S_4
Mn..........	–	–	–	–	+	+	+	+	
Fe...........	–	–	–	–	–	+	+	+	
Mg..........	–	+	+	+	+	+	+	+	Spinelles séléniés ML_2Se_4
Mn..........	–	–	–	–	–	+	+	+	
Fe...........	–	–	–	–	–	–	–	–	

Des recherches parallèles faites sur les dérivés séléniés correspondants établissent les faits suivants :

Les composés MgL_2Se_4 formés par union du séléniure de magnésium et des séléniures L_2Se_3 des terres rares possèdent le type spinelle de l'holmium au lutécium, et avec le scandium et l'yttrium. Avant l'holmium dans la série des terres rares, les composés MgL_2Se_4 possèdent un autre type cristallin sur lequel nous reviendrons ultérieurement (Dy) ou n'existent

pas (La à Gd). Le tableau I illustre le fait que les spinelles séléniés se forment plus aisément que les spinelles soufrés lorsque le métal M est du magnésium.

Les composés MnL_2Se_4 ne possèdent la structure des spinelles qu'avec l'ytterbium, le lutécium et le scandium. Les composés formés par les éléments qui précèdent l'ytterbium ont un autre type cristallin.

Les composés FeL_2Se_4 existent, du moins avec les derniers éléments de la série des terres rares, mais possèdent un autre type cristallin que celui des spinelles.

La formation des spinelles dans le cas du manganèse et surtout dans celui du fer paraît donc plus difficile que lorsqu'on part du magnésium. Il est à noter que nous trouvons ici le premier exemple de combinaisons sulfurées et séléniées du manganèse avec les terres rares qui ne sont pas identiques à celles formées à partir du magnésium. La raison de ce comportement nous est inconnue.

Le type cristallin de ces spinelles a été évalué à l'aide du rapport des intensités des raies I_{400}/I_{440} qui est sensiblement indépendant du paramètre u, entre $u = 0,375$ et $u = 0,385$. Dans tous les cas, les spinelles ont une structure exactement normale. Une conclusion identique a été obtenue pour les spinelles soufrés correspondants. La terre rare occupe ainsi toujours les positions octaédriques, et les métaux magnésium et manganèse les positions tétraédriques.

Le paramètre u de position des atomes de sélénium a été évalué à l'aide du rapport des intensités $I_{331}/I_{511-333}$. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau II. Elles sont très voisines les unes des autres et admettent la valeur moyenne $u = 0,380 \pm 0,003$.

TABLEAU II.

Caractères physiques des spinelles séléniés des terres rares et de magnésium ou de manganèse.

Formule.	Couleur.	Paramètre (Å).	u.	dg/cm³.
$MgSc_2Se_4$	Jaune sable	$11,12 \pm 0,01$	–	–
MgY_2Se_4	Brun clair	$11,57 \pm 0,01$	0,377	4,44
$MgHo_2Se_4$	Brun foncé	$11,48 \pm 0,01$	–	5,89
$MgEr_2Se_4$	Jaune d'or	$11,475 \pm 0,008$	–	5,93
$MgTm_2Se_4$	Brun clair	$11,469 \pm 0,005$	0,381	5,97
$MgYb_2Se_4$	Brun rouge foncé	$11,444 \pm 0,005$	0,382	6,08
$MgLu_2Se_4$	Brun verdâtre	$11,430 \pm 0,005$	0,382	6,14
$MnSc_2Se_4$	Rouge	$11,11 \pm 0,01$	–	5,07
$MnYb_2Se_4$	Marron	$11,42 \pm 0,01$	0,379	7,30
$MnLu_2Se_4$	»	$11,40 \pm 0,01$	–	7,37

Les composés précédents n'ont pas été décrits jusqu'ici. Par contre, dans le cas du cadmium, Holtzberg [4] a signalé l'existence de spinelles CdL_2S_4

(de Ho à Lu, et pour l'yttrium) et CdL_2Se_4 (de Dy à Lu, et pour l'yttrium) sans indiquer si leur structure est normale ou inverse.

On remarque que ce sont seulement les éléments de la fin de la série des terres rares, ainsi que l'yttrium et le scandium, qui peuvent former des spinelles. Or, ces éléments sont ceux qui présentent dans leurs sulfures ou leurs séléniures L_2X_3 la même coordinence 6 que dans les spinelles normaux. On trouve ici une nouvelle illustration d'une observation faite précédemment et d'après laquelle les sulfures ou séléniures des terres rares ne peuvent entrer en combinaison avec d'autres sulfures ou séléniures qu'à condition que la coordinence de la terre rare ne soit pas changée de plus de l'unité (5).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) Mme M. PATRIE, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2585.

(2) Dans la Note qui décrivait ces spinelles soufrés, les dérivés du thulium n'étaient pas cités. Ils ont été obtenus depuis, et ont les paramètres suivants : $MgTm_2S_4$, $a = 10{,}936$ Å; $MnTm_2S_4$, $a = 10{,}932$ Å. Le composé $FeTm_2S_4$ possède un autre type cristallin [désigné par A dans notre nomenclature (3)].

(3) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et Mme M. PATRIE, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 2048.

(4) F. HOLTZBERG, *Acta Crystal.*, 16, 1963, p. A44.

(5) J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim*, 1964, p. 1691.

(*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre infrarouge de l'ion* NO_3^- *du nitrate de sodium dans une matrice de bromure de potassium; fréquences de combinaisons et harmoniques.* Note (*) de M. **Jacques E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de certains nitrates ioniques dans la matrice de KBr montre que, sous l'effet de la pression, il n'y a pas diffusion appréciable d'ions K^+. L'auteur constate qu'il y a un accord satisfaisant entre l'expérience et le calcul des fréquences de combinaisons et des harmoniques de l'ion NO_3^- dans le nitrate de sodium.

L'ion NO_3^- libre possède une structure triangulaire plane résultant d'une hybridation de l'ion central N. Le moment dipolaire est nul puisque l'azote est au centre de gravité. Les trois liaisons N—O sont identiques et intermédiaires entre des liaisons simples et doubles. Les configurations de l'ion nitrate se représentent ainsi suivant trois formules dans lesquelles on attribue une double liaison à une liaison azote-oxygène différente suivant chacune des trois configurations. La symétrie de cet ion est D_{3h}. Mais, dans certains cas, cette symétrie peut être abaissée par la formation d'espèce covalente entre l'un des atomes d'oxygène et un autre atome M telle que $M—O—NO_2$. La distance de l'un des atomes d'oxygène à l'atome central est alors différente de celle des deux autres atomes. C'est le cas de l'acide nitrique gazeux ou encore du nitrate de méthyle. La symétrie n'est plus que C_{2v} [1]. Les perturbations dues à cette liaison covalente sont nettement visibles par diffraction des électrons, des protons et des rayons X et peuvent être confirmées à l'aide des spectres moléculaires. Les spectres de vibration sont très utiles pour déceler des perturbations plus faibles, celles dues au réseau cristallin. Sans connaître l'origine exacte de ces perturbations, on peut connaître les niveaux d'énergie perturbés en connaissant les éléments de symétrie de la vibration correspondante de l'ion dans le cristal relativement aux éléments de symétrie de cet ion et sans tenir compte des vibrations externes, proprement dites, du cristal, qui se situent en général dans une région de l'infrarouge plus lointain.

Le but de notre travail a été d'abord de constater si l'ion NO_3^- des cristaux de nitrates purement ioniques n'a pas ses niveaux d'énergie perturbés après leur introduction dans une matrice de KBr. Dans une deuxième partie, nous avons vérifié expérimentalement l'existence de certains niveaux harmoniques pour des valeurs du nombre quantique de vibration égal à 2 et de niveaux de combinaisons correspondant à deux valeurs différentes de zéro des nombres quantiques. L'appareil utilisé est un Beckman IR 9 (réseaux et prisme KBr) (4 000 à 400 cm^{-1}). Les nitrates sont des produits purs commerciaux.

Le nitrate de sodium cristallise dans le système rhomboédrique ($a = 6{,}32$ Å, $\alpha = 47°15'$). Le groupe spatial est D_{3d}^6 (R 3 c) avec Z = 2 mol

par maille. Le nitrate de potassium cristallise dans le système orthorhombique. Le groupe spatial est V_h^{16} (P *nma*). Le nombre de molécules par maille est $Z = 4$. Dans les cristaux de $NaNO_3$, l'ion NO_3^- perd ses plans de symétrie, l'ion NO_3^- dans le cristal n'a donc plus que la symétrie D_3. Par corrélation entre le groupe fini (²) D_{3d}, correspondant au groupe spatial D_{3d}^6, et le groupe D_3, les quatre vibrations de l'ion libre NO_3^- qui sont du type $A'_1(\nu_1)$, $A''_2(\nu_2)$ (I. R.), $E(\nu_3, \nu_4)$ (I. R.) sont décomposées en huit vibrations du type $A_{1g}(\nu_{11})$, $A_{1u}(\nu_{12})$, $A_{2g}(\nu_{21})$, $A_{2u}(\nu_{22})$ (I. R.), $E_g(\nu_{31}, \nu_{41})$, $E_u(\nu_{32}, \nu_{42})$ (I. R.). Le nombre de bandes d'absorption visibles en infrarouge, correspondant aux vibrations notées (I. R.), ne change pas et leurs positions dans le spectre sont à peu près aux mêmes

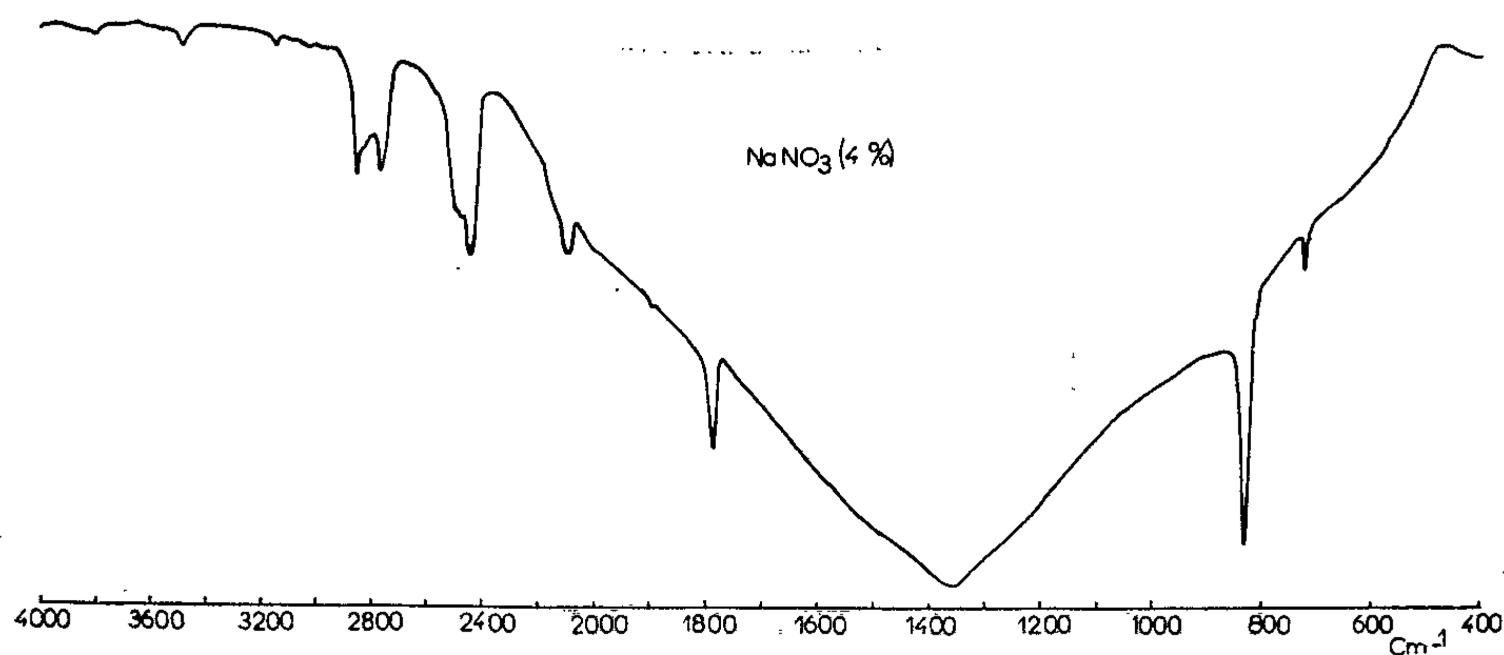


Fig. 1.

fréquences que celles de l'ion libre. Dans les cristaux du nitrate de potassium KNO_3, l'ion NO_3^- libre perd à la fois l'axe ternaire et le plan de symétrie de l'ion : la symétrie n'est que C_s. Les corrélations entre les différents groupes V_h, C_s et D_{3h} montrent que la bande ν_1 devient active en infrarouge et que la dégénérescence des vibrations dégénérées est levée.

L'influence de la pression sur $NaNO_3$ dans KBr se traduira donc par l'apparition de cette bande si des échanges entre ions par diffusion se produisent pour donner NaBr et KNO_3, soit totalement, soit partiellement, KBr et NaBr étant transparents dans cette région. Nos expériences faites à différentes proportions de 1 à 5 % de nitrate de sodium dans le bromure de potassium et à différentes pressions (jusqu'à 7 t/cm² pendant 3 mn) montrent que ces échanges K^+ et Na^+ ne sont pas décelables (*fig.* 1). Cette bande ν_1 est visible à 1052 cm⁻¹ dans le spectre de KNO_3 dans KBr (*fig.* 2, agrandissement) alors qu'elle ne paraît pas dans le spectre de $NaNO_3$ même après agrandissement de cette région. Si cet échange avait lieu, il pourrait être montré de façon plus probante à l'aide des spectres des nitrates de baryum, de calcium et de strontium. Ces nitrates cristallisent dans le système cubique avec le groupe spatial T_h^6. Leurs spectres caractéristiques possèdent un doublet (et même un triplet) aux environs

de 1400 cm⁻¹ qui a une forme particulière comme le montrent les spectres donnés par F. A. Miller et C. H. Wilkins [3] et par K. Buijs et C. J. H. Schutte [4]. Ce doublet est attribué [[5], [4]] à la juxtaposition de la bande fondamentale ν_3 et de l'harmonique $2\nu_4$ auxquelles correspond une résonance de Fermi pour expliquer l'augmentation d'intensité de la bande. Ce doublet se reproduit fidèlement sur nos spectres.

La symétrie des cristaux de nitrate de sodium ne change donc pas; il était intéressant de calculer les fréquences harmoniques et de combinaisons du nitrate de sodium dans les mêmes conditions. Pour le calcul de ces fréquences nous avons utilisé les valeurs des fréquences fondamentales que nous avons trouvées en infrarouge qui sont : A_{2u} 837 cm^{-1} (ν_{22}), E_u 726 cm^{-1} (ν_{42}) et E_u 1380 cm^{-1} (ν_{32}) et celles trouvées par J. Cabannes [6] à l'aide des spectres « Raman » : A_{1g} 1068 cm^{-1} (ν_{11}), E_g 726 cm^{-1} (ν_{41}) et E_g 1385 cm^{-1} (ν_{31}). Les types de vibrations attribués aux différents harmoniques et combinaisons ont été calculés à l'aide de la théorie des groupes en faisant subir des opérations de symétrie aux fonctions d'onde dans lesquelles les polynomes d'Hermite ont été remplacés par leurs valeurs. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

D_3	A_1	A_2	E		E		E	E	A_2
D_{3d}	A_{1g}	A_{2u}	E_g	E_u	E_g	E_u	E_u	E_u	A_{2u}
	ν_{11}	ν_{22}	ν_{31}	ν_{32}	ν_{41}	ν_{42}	$\nu_{11}+\nu_{42}$	$\nu_{11}+\nu_{32}$	$\nu_{11}+\nu_{22}$
ν (cm^{-1}) (observé)	1 068*	837	1 385*	1 380	726*	726	1 789	2 420	1 895
ν (cm^{-1}) (calculé)	–	–	–	–	–	–	1 794	2 448	1 905
D_3	A_1+A_2+E	E	A_1+E		A_1+E		E	E	–
D_{3d}	$A_{1u}+A_{2u}+E_u$	E_u	$E_{2u}+E_u+A_{1u}$		$A_{2u}+E_u+A_{1u}$		E_u (en partie)	E_u	–
	$\nu_{32}+\nu_{41}$	$\nu_{22}+\nu_{41}$	$2\nu_3$ (ou		$2\nu_4$ (ou		$2\nu_{42}+\nu_{11}$	$2\nu_{11}+\nu_{42}$	–
	$\nu_{24}+\nu_{31}$	–	$\nu_{31}+\nu_{32}$)		$\nu_{41}+\nu_{42}$)		–	–	–
ν (cm^{-1}) (observé)	2 096 / 2 118?	1 560?	2 760		–		2 490 / 2 475	2 853	–
ν (cm^{-1}) (calculé)	2 106 / 2 111	1 563	2 765		1 452		2 520	2 862	–

Dans la première ligne, nous avons inscrit les types de vibration correspondant au groupe de symétrie D_3, dans la seconde, les types de vibration correspondant au groupe D_{3d}, puis les dénominations des fréquences, les valeurs observées et calculées. En accord avec la théorie, $2\nu_3$ et $2\nu_1$, ne sont pas visibles car ces harmoniques ont un type de symétrie différent de celui du moment dipolaire. La combinaison $\nu_{22}+\nu_{11}$ est très peu visible car la bande ν_{32} est très large. Par contre, on obtient une faible bande à 815 cm⁻¹ qu'on ne peut pas indexer; nous pensons qu'il faut l'attribuer, comme l'ont fait K. Buijs et C. J. H. Schutte [4], à une fréquence externe du réseau. Nous la retrouvons, comme les auteurs, dans les spectres de nombreux nitrates et surtout dans celui de nitrate d'argent (801 cm⁻¹) où elle a une intensité non négligeable.

En résumé, les cristaux de nitrate ionique n'ont pas d'action appréciable sur KBr aux conditions dans lesquelles nous avons opéré. D'une façon plus générale, la connaissance des spectres de vibration de solides cristallins, si leur structure est connue, permet de suivre des échanges entre ions, par exemple M^+, X^- et N^+ Y^- si trois des ions sont transparents dans le domaine de fréquences utilisées. Cette méthode n'est plus valable s'il y a formation de complexes, mais alors l'étude des spectres est encore

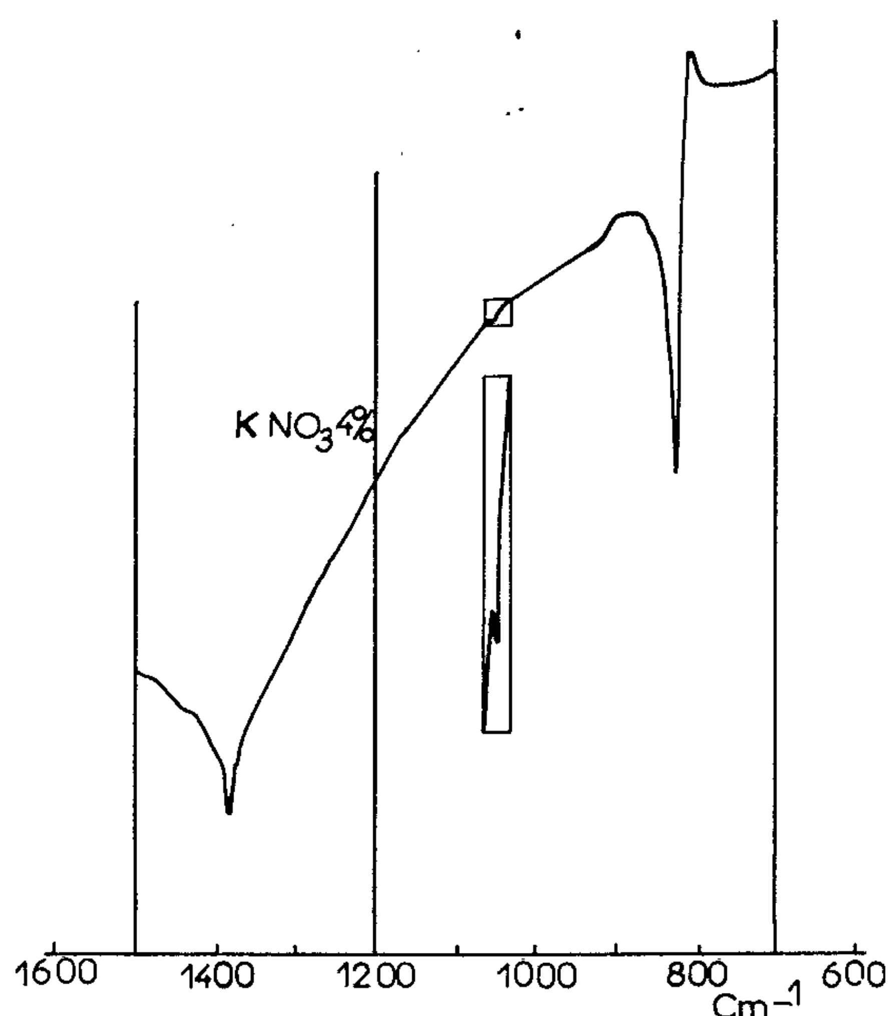


Fig. 2.

utile pour le chimiste car souvent elle permet de préparer des combinaisons nouvelles (7). C'est aussi la raison pour laquelle la méthode à la pastille s'est avérée délicate pour l'étude des spectres de certains composés.

Nous avons ainsi observé les fréquences de combinaisons et les fréquences harmoniques du nitrate de sodium en accord avec la théorie.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) O. Redlich et L. E. Nielsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 654.
(2) J. Mathieu, *Spectres de vibration*, Hermann, Paris, 1945.
(3) F. A. Miller et C. H. Wilkins, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1253.
(4) K. Buijs et C. J. H. Schutte, *Spectrochim. Acta*, 17, 1962, p. 307.
(5) C. J. H. Schutte, *Z. Phys. Chem.*, 39, 1963, p. 241.
(6) J. Cabannes, *Rev. scient.*, 80, 1942, p. 407-427.
(7) J. Prigent et J. Lucas, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 388.

(*Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale,*
2, *rue Gœthe, Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, propriétés et étude cristallographique d'un sulfure double de bore et de plomb.* Note (*) de MM. **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système B_2S_3-PbS par chauffage des constituants au-dessus de 600° a permis d'isoler $Pb_2B_2S_5$, qui se comporte chimiquement comme un sulfure double de bore et de plomb. La maille, de symétrie monoclinique, $a = 6{,}50$ Å, $b = 6{,}65$ Å, $c = 17{,}68$ Å, $\beta = 115{,}8°$, contient 4 mol. Le groupe spatial est C^5_{2h}-$P\,2_1/c$.

Dans une Note précédente (1), nous avons étudié le système B_2S_3-MnS, par chauffage des constituants en tube scellé et montré l'existence d'une combinaison de formule MnB_2S_4. Dans le cas du système sulfure de bore-sulfure de plomb, l'étude est menée de façon identique. Cette fois encore, il est indifférent d'utiliser dans la réaction le sulfure de bore ou le mélange (2B + 3S), l'un et l'autre conduisant aux mêmes résultats.

Après chauffage des mélanges de B_2S_3 et PbS (la proportion de B_2S_3 variant de 0 à 71 %), le contenu du tube est analysé aux rayons X. Dès que la proportion de B_2S_3 dans le mélange atteint 2 %, des raies supplémentaires sont visibles sur le diagramme de poudre, traduisant l'apparition d'une phase nouvelle. Les raies du sulfure de plomb ne subissent aucun déplacement. On met ainsi en évidence l'existence d'un sulfure double de composition B_2S_3, 2PbS ou $Pb_2B_2S_5$. La composition peut être définie avec précision par la disparition des raies du sulfure de plomb sur le cliché D. S. effectué sur une chambre à focalisation. Le composé se forme à des températures supérieures à 600° : il est donc d'obtention plus aisée que MnB_2S_4. Lorsqu'il est refroidi trop brutalement depuis sa température de fusion, il ne présente aucun caractère cristallin; il est donc nécessaire, dans ce cas, de procéder à un recuit vers 700° pour l'obtenir cristallisé.

La durée de chauffage dépend de la température et de la quantité de sulfure double préparée. L'étude, par analyse thermique différentielle du mélange 2B + 3S + 2PbS montre la formation vers 570° du sulfure de bore B_2S_3, qui se combine ensuite au sulfure de plomb.

Fondu, $Pb_2B_2S_5$ est noir. Lorsqu'il est concassé avec précautions, on identifie au microscope des lamelles de faible épaisseur, striées et transparentes. Broyé, c'est une poudre orange, de densité 5,6 g/m, qui fond sur un intervalle de température d'environ 30°. La solidification, par contre, provoque un accident assez net sur la courbe d'analyse thermique différentielle; elle se situe à 760°.

Vis-à-vis des agents chimiques, le sulfure double se comporte comme un mélange des sulfures constituants. D'une manière générale, le sulfure de bore est plus affecté que le sulfure de plomb qui, cependant, le stabilise. Ainsi, alors que B_2S_3 est hydrolysé en quelques instants par l'eau atmosphérique, la destruction du sulfure double est suffisamment lente pour

qu'il soit inutile de protéger l'échantillon au cours de l'étude cristallographique; seuls les diagrammes de Laüe en retour sont légèrement affectés : l'attaque reste donc superficielle.

En milieu chlorhydrique, l'attaque est plus rapide, le sulfure de bore passe à l'état d'acide borique, le résidu est du sulfure de plomb cristallisé.

L'oxydation de B_2S_3 commence à 200°. Combiné au sulfure de plomb, il est stable dans l'oxygène jusque vers 400°, puis il se transforme en oxyde borique, tandis qu'une partie du sulfure de plomb passe, dès 450°, à l'état de sulfate.

Par thermolyse sous vide, le sulfure double commence à perdre, vers 590°, une partie du sulfure de bore combiné. A température élevée, PbS se sublime également. Le résidu est constitué de sulfure double non décomposé et de sulfure de plomb. Cette méthode ne permet pas de montrer l'existence de sulfures doubles plus pauvres en bore que $Pb_2B_2S_5$.

Les diagrammes en faisceau polychromatique effectués sur une lamelle monocristalline permettent de mettre en évidence un seul axe de symétrie binaire contenu dans le plan de clivage. La symétrie est donc monoclinique, ce qui est confirmé ultérieurement par une étude effectuée sur chambre de Weissenberg.

On explore par la méthode d'équi-inclinaison les strates (0, *k*, *l*), (*h*, 0, *l*), (*h*, 1, *l*) et (*h*, 2, *l*). Les mesures des constantes du réseau réciproque sont faites sur ces clichés, en utilisant des réflexions aux grands angles.

$$\left.\begin{array}{l} a = 6{,}50 \pm 0{,}02\ \text{Å} \\ b = 6{,}65 \pm 0{,}02\ \text{Å} \\ c = 17{,}68 \pm 0{,}05\ \text{Å} \end{array}\right\} \text{(volume de la maille : } V = 687{,}7\ \text{Å}^3\text{)},$$
$$\beta = 115{,}8 \pm 0°{,}3.$$

h k l.	I.	$\frac{1}{d^2}$ tr. ($Å^{-2}$).	$\frac{1}{d^2}$ calc. ($Å^{-2}$).
0 0 2	tf	0,01562	0,01564
0 1 1	tf	0,02656	0,02649
1 0 0	f	0,02908	0,02891
0 1 2	tf	0,03845	0,03822
1 1 $\bar{1}$	mF	0,04635	0,04636
$\bar{1}$ 1 2	TF	0,04888	0,04905
$\bar{1}$ 0 4	f	0,05520	0,05531
0 1 3	tf	0,05786	0,05777
$\bar{1}$ 1 3	f	0,05954	0,05956
0 0 4	F	0,06250	0,06250
0 1 4	TF	0,08536	0,08508
0 2 0	TF	0,09033	0,09033
0 2 1	mF	0,09434	0,09423
0 2 2	F	0,10578	0,10596
2 0 0	TF	0,11554	0,11564
0 1 5	tf	0,12056	0,12033
0 2 3	f	0,12600	0,12551
1 2 1	tf	0,13300	0,13218
$\bar{1}$ 1 6	TF	0,13797	0,13797
$\bar{1}$ 2 4	tf	0,14580	0,14563

Les paramètres ci-dessus permettent l'indexation du diagramme de poudre.

Les extinctions relevées sont les suivantes :

h, k, l : rien;
o, k, o : si $k = 2n + 1$;
h, o, l : si $l = 2n + 1$.

Le groupe spatial est donc sans équivoque possible C_{2h}^5-$P2_1/c$. La densité théorique, prise sur la base de 4 mol par maille, est $d = 5{,}75$ g/ml.

Il ne semble pas possible de placer les huit atomes de plomb dans les positions spéciales $2a$, $2b$, $2c$ et $2d$ du groupe considéré. Les réflexions où ces atomes sont utilisés doivent, en effet, dominer nettement le spectre. Sur la strate (h, 1, l), on remarque que les taches intenses se produisent lorsque

$$h = 2m, \qquad l = 4n$$

et

$$h = 2m + 1, \qquad l = 4n + 2.$$

Le facteur de structure pour $(k + l)$ impair vaut

$$A = -m \sin 2\pi (hx + lz).$$

Les atomes de plomb placés en positions spéciales ($x = 0$ ou $1/2$; $z = 0$ ou $1/2$) ne peuvent donc rendre compte des taches très intenses. Ils doivent être placés dans les positions générales $4e$.

La structure de $Pb_2B_2S_5$ n'a pas été poussée plus avant car la mesure des intensités s'est trouvée trop perturbée par l'absorption de l'échantillon. On peut noter cependant que la maille élémentaire est sans doute composée de chaînes d'atomes de soufre placées parallèlement à l'axe c, si l'on considère la longue période de répétition suivant cet axe. La structure cristalline de $Pb_2B_2S_5$ n'a pas été élucidée mais celle de MnB_2S_4, dont on poursuit actuellement l'étude, permettra de mettre en évidence la répartition des différents atomes dans ce sulfure double.

(*) Séance du 19 octobre 1964.
(1) D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2587.

(*Service de Chimie minérale appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une préparation de tétrahydrofurannes α-substitués*. Note (*) de M. **Albert Kirrmann** et Mme **Lya Wartski**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les bromures γ-méthoxylés dont on sait que l'action de $FeCl_3$ fournit des tétrahydrofurannes, forment accessoirement des méthoxy oléfines. On étend ainsi les observations relatives aux tétrahydropyrannes, et l'on confirme le mécanisme par l'intermédiaire de sels d'oxonium.

Une méthode générale de préparation d'oxacyclanes consiste à chauffer modérément, en présence de $FeCl_3$, un éther méthylique halogéné en position γ, δ ou ε ([1]). Elle a été appliquée à l'obtention d'une famille de tétrahydrofurannes substitués en α ou disubstitués en α, α' ([2]). A l'occasion de l'obtention de cycles hexagonaux analogues, on a observé ([3]) la formation de produits parasites, qui sont des éthers éthyléniques. Il était nécessaire de rechercher la présence des éthyléniques correspondants dans la cyclisation pentagonale.

L'étude a été réalisée dans l'exemple de l'α-méthyltétrahydrofuranne, qui est bien connu ([4]). On est parti, comme précédemment, des chlorures γ-méthoxylés, qui ont permis d'accéder au bromo-1 méthoxy-4 pentane [formule (I), avec $R = CH_3$].

Le bromure (I), dont la pureté était contrôlée par chromatographie en phase vapeur, a conduit à un produit brut présentant trois pics à la chromatographie (colonne d'Ucon Polar). L'un d'eux a été identifié à celui de l'α-méthyltétrahydrofuranne (II). Le rendement est de 75 à 80 %. Les deux autres (15 à 20 % au total) correspondent à ceux des méthoxy-oléfines (III) et (III'), que nous avons préparés en vue de la comparaison.

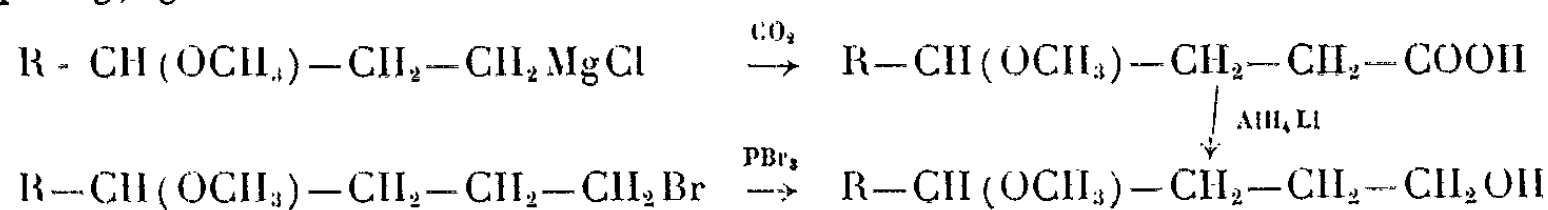
L'isomère (III), déjà connu ([5]), a été obtenu par débromhydratation du bromo-1 méthoxy-5 pentane (V) ([1]) sous l'action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. L'isomère (III') résulte facilement, mélangé à (III) de l'application de la même réaction au bromo-4 méthoxy-1 pentane (IV). La présence de (III') est confirmée par une bande à 965 cm^{-1} dans le spectre infrarouge. Cette bande caractérise le type $RR'C{=}CH_2$, à côté de 995 et 905 cm^{-1} dans l'isomère (III).

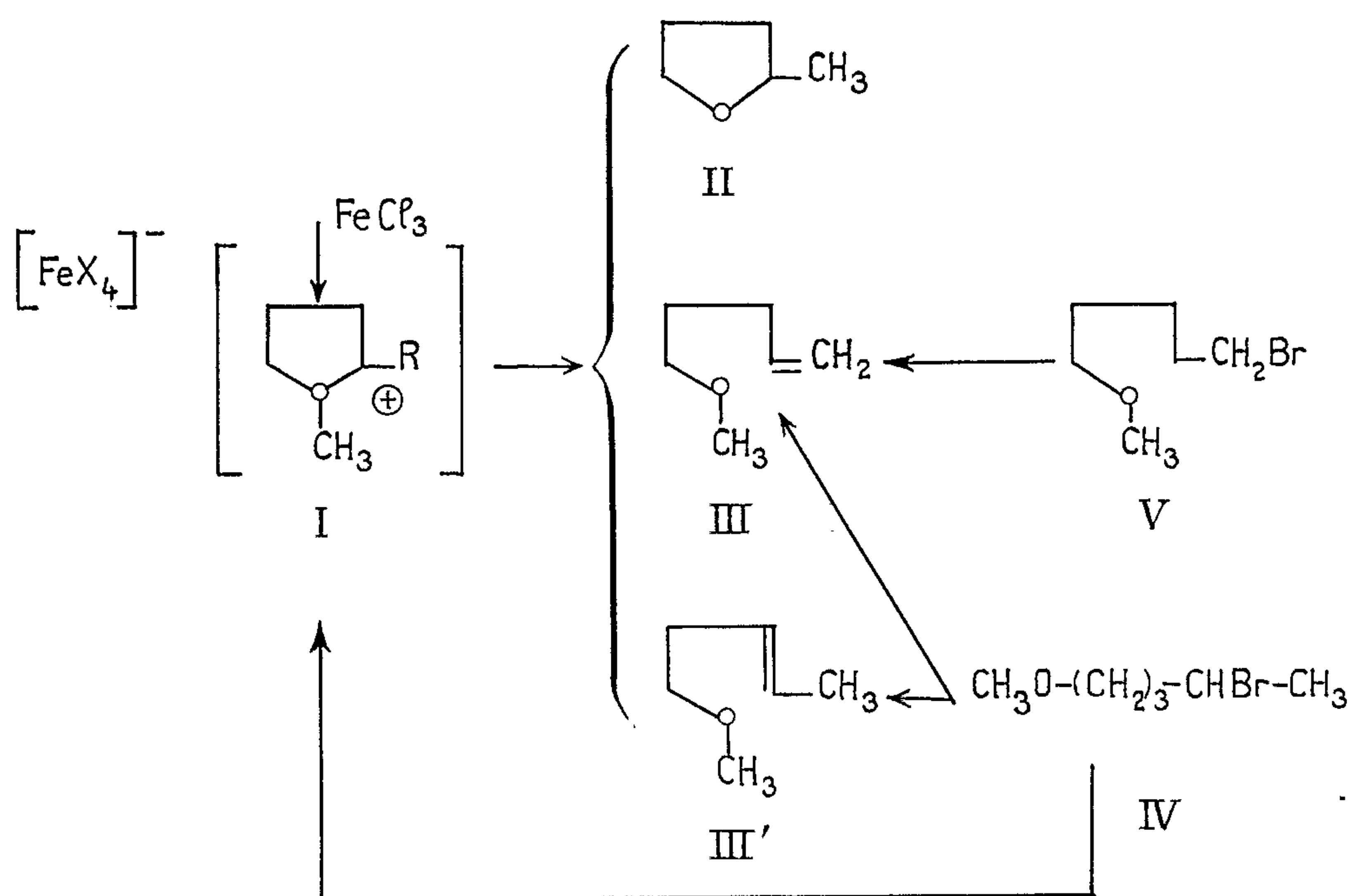
Le bromure (IV) dérive de l'α-méthyltétrahydrofuranne par des méthodes connues ([6]). Par le gaz bromhydrique on passe au dibromure, dont le brome secondaire est attaqué préférentiellement par le méthylate de sodium. Nous l'avons isolé avec une pureté chromatographique de 97 %. La réduction par AlH_4Li ([7]) a conduit au méthoxy-2 pentane ([8]) 97 %, et au méthoxy-1 pentane 3 % ([9]). Ce bromure nous a fourni les éthers éthyléniques avec un rendement global de 45 %. Le rapport (III)/(III') est approximativement de 25 %.

Le bromure (IV), soumis à l'action de $FeCl_3$, conduit au même mélange que le bromure (I), à peu près dans les mêmes proportions. Il faut donc admettre que les deux bromures passent par le même produit intermédiaire, qui doit être le sel d'oxonium.

La structure de tous les produits et leur pureté ont été contrôlés par l'analyse, les constantes habituelles, y compris les spectres infrarouges et la résonance magnétique nucléaire.

Le seul produit nouveau est le bromo-1 méthoxy-4 pentane (I). Voici ses constantes : $\acute{E}_{18}$ 71°; n_{20}^{D} 1,4457; d_{20} 1,2278; R. M. calc. 39,32; R. M. exp. 39,29.





(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) A. Kirrmann et Hamaide, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 789.

(2) A. Kirrmann et L. Wartski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3492.

(3) L. Wartski, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3043.

(4) Paul, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1289.

(5) Paul, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 364.

(6) Shig Eru Oae, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4032.

(7) J. E. Johnson, R. Blizzard et Carmart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3664.

(8) Petrou et K. B. Rall, *Zh. Obshch. Khim.*, 26, 1956, p. 1580-1593.

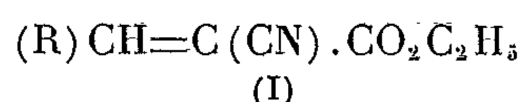
(9) Lespieau, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 887.

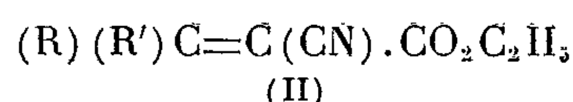
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

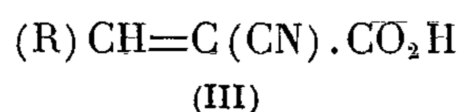
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et l'étude physicochimique de méthylènes cyanacétates d'éthyle aliphatiques et des acides correspondants.* Note (*) de M. **Robert Carrié**, Mlle **Renée Bougot** et M. **Bruno Potteau**, présentée par M. Marcel Delépine.

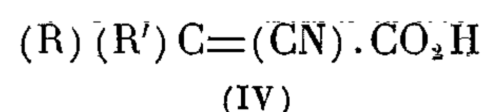
Un certain nombre d'esters et d'acides méthylènes cyanacétiques β-substitués par des radicaux aliphatiques ont été préparés et leur pureté contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. Les caractéristiques ultraviolettes et infrarouges de ces composés ainsi que les constantes d'ionisation des acides ont été déterminées.

Alors que la structure et les propriétés physicochimiques des esters et acides méthylènes cyanacétiques β-arylés ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1) à (4)], les esters et acides de formules (I), (II), (III) et (IV), β-substitués par des radicaux aliphatiques, ont été peu étudiés [(5), (6)] :


(R) CH=C (CN) . $CO_2C_2H_5$ (I)


(R) (R') C=C (CN) . $CO_2C_2H_5$ (II)


(R) CH=C (CN) . CO_2H (III)


(R) (R') C=(CN) . CO_2H (IV)

1° Les composés (I) ont été obtenus par condensation de l'aldéhyde correspondant et du cyanacétate d'éthyle suivant la technique de Brandon et Gardner (7). Ils sont purifiés par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante. Rdt 30 à 50 %. L'absence de cyanacétate est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. Les esters pour lesquels $R=CH_3$ ou C_2H_5 ne peuvent être ainsi séparés du cyanacétate, ils sont obtenus à partir du sel d'argent des acides correspondants et de (I) C_2H_5.

Les acides (III) sont préparés par la même méthode, Rdt 40-60 %.

Les composés (II) et (IV) sont obtenus par la méthode de Cope (8). Les esters sont purifiés par l'intermédiaire de leurs dérivés bisulfitiques (8) et par distillation. Rdt 30-60 %, pour les esters, 20 à 40 % pour les acides. Certains des composés préparés sont déjà signalés dans la littérature.

Les esters (I) et (II) étudiés par chromatographie en phase vapeur avec différentes phases stationnaires (apiezon, carbowax, succinate de diéthylène glycol, cyanosilicone) ne montrent qu'un seul pic. Il n'est pas possible de conclure quant à l'existence d'isomères géométriques prévisibles par la formule.

Les caractéristiques des esters et acides figurent aux tableaux A, B, C et D.

2° Les spectres ultraviolets des esters et acides ont été enregistrés. Les composés sont en solution dans l'éthanol à 95°. La longueur d'onde λ_M (en millimicrons) et le coefficient d'extinction moléculaire ε_M relatif au maximum d'absorption (bande de conjugaison) figurent dans les tableaux A, B, C et D.

TABLEAU A. — *Esters* (I).

R.	É (°C/mm Hg).	Ultraviolet. λ_M.	ε_M.	Infrarouge. $\nu_{C\equiv N}$.	$\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=C}$.
CH_3	$105/_{10}$	218	9 300	–	–	–
n-C_3H_7	$81/_4$	223	10 000	2 222	1 735	1 623
iso-C_3H_7	$84/_5$	222	10 200	2 222	1 735	1 623
n-C_4H_9	$124/_{10}$	224	10 500	2 222	1 735	1 623
iso-C_4H_9	$82/_4$	224	10 200	2 222	1 735	1 623

TABLEAU B. — *Esters* (II).

R'.	É (°C/mm Hg).	Ultraviolet. λ_M.	ε_M.	Infrarouge. $\nu_{C\equiv N}$.	$\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=C}$.
CH_3	$107/_{10}$ (F 29°)	229,5	11 500	2 232	1 733	1 614
C_2H_5	$109,5/_{10}$	231,5	11 700	2 222	1 728	1 608
n-C_3H_7	$124/_{14}$	233	12 100	2 225	1 728	1 606
iso-C_3H_7	$127/_{16}$	231,5	12 000	2 220	1 730	1 597
n-C_4H_9	$132/_{11}$	233	12 100	2 222	1 729	1 604
iso-C_4H_9	$136/_{16}$	234	12 100	2 222	1 730	1 603
$R=R'=C_2H_5$	$118/_{11}$	231	12 000	2 222	1 729	1 603

TABLEAU C. — *Esters* (III).

R.	F (°C).	Ultraviolet. λ_M.	ε_M.	pK.	K.10⁴.
CH_3	97	217,5	9 700	2,88	13,2
C_2H_5	83	219	9 400	3,02	9,55
n-C_3H_7	103	222	9 900	2,94	11,5
iso-C_3H_7	88	218,5	11 300	2,87	13,5
n-C_4H_9	90	222	11 100	2,94	11,5
iso-C_4H_9	48	221,5	11 100	2,88	13,2

TABLEAU D. — *Esters* (IV).

$R = CH_3$.

R'.	F (°C).	Ultraviolet. λ_M.	ε_M.	pK.	K.10⁴.
CH_3	137	227,5	11 000	3,29	5,13
C_2H_5	84	229	11 300	3,30	5,01
n-C_3H_7	71	231	11 400	3,29	5,13
iso-C_3H_7	125	229	11 300	3,17	6,76
n-C_4H_9	114	232	11 800	3,29	5,13
$R=R'=C_2H_5$	61	231	11 600	3,34	4,57

On remarque dans ces tableaux que l'introduction d'une deuxième substitution sur le carbone β entraîne un effet bathochrome d'environ 10 mμ, aussi bien pour les esters que pour les acides, ce qui permet d'étendre à ces composés les résultats de Woodward [8] relatifs aux cétones α-éthyléniques.

3° Les fréquences (en cm^{-1}) de certaines bandes caractéristiques en infrarouge ont été déterminées pour les esters (tableaux A et B). Les échantillons ont été examinés en solution dans CCl_4 ($\nu_{C=O}$) et dans le dioxanne ($\nu_{C\equiv N}$ et $\nu_{C=C}$).

Les valeurs observées pour $\nu_{C\equiv N}$ (nitrile conjugué) confirment, avec les spectres ultraviolets la structure des composés obtenus. L'introduction d'un deuxième substituant en position β abaisse nettement la fréquence $\nu_{C=C}$ qui reste toutefois supérieure à celle des composés β-arylés [3] (1590-1540 cm^{-1}).

Contrairement à ce qui est observé pour les esters β-arylés disubstitués, l'infrarouge, comme la chromatographie en phase gazeuse, ne permet pas de conclure quant à l'existence d'isomères géométriques, les composés examinés ne présentant qu'une bande carbonyle en solution dans CCl_4.

4° Les constantes d'ionisation des acides (III) et (IV) ont été déterminées par potentiométrie. Les résultats figurent aux tableaux C et D. Les composés disubstitués sont moins acides que les monosubstitués (ΔpK 0,20 à 0,30). Ceci met en évidence l'effet marqué d'une deuxième substitution sur le carbone β par un radical méthyle qui intervient par son effet inducteur et par l'hyperconjugaison possible.

Nous poursuivons actuellement ce travail et notamment l'étude de la réduction polarographique.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

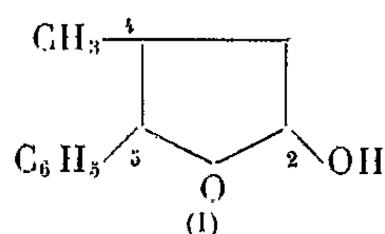
(1) J. Zabicky, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 683.
(2) R. Carrié, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.
(3) P. Rivet-Le Guellec, D. Vandeven et R. Carrié, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2124.
(4) M. Bargain, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1948 et 256, 1963, p. 1990.
(5) W. G. Young, L. J. Andrews, S. L. Lindenbaum et S. I. Cristol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 810 et 67, 1945, p. 715.
(6) H. Marciszewski, *Chem. Anal. Polsk.*, 5, 1960, p. 119.
(7) R. L. Brandon et P. D. Gardner, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 1704.
(8) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.
(9) *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123 et 64, 1942, p. 72.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

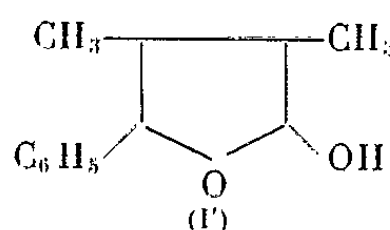
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'alcools furanniques arylés et étude des produits d'isomérisation d'un dihydrofurannique.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann**, Mlle **Marie-Renée Monot** et M. **Mohamed Larbi Bouguerra**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On prépare, par réduction de mélanges d'aldéhyde benzoïque avec divers aldéhydes, des alcools furanniques arylés. Ceux-ci, déshydratés par des méthodes douces, sont isomérisés sur ZnO.

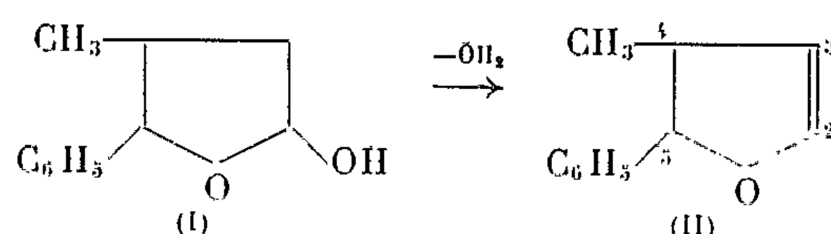
La réduction du couple benzaldéhyde-aldéhyde crotonique, au moyen de l'acide acétique et du magnésium [(1) à (5)] a permis d'isoler les hydroxy-2 méthyl-4 phényl-5 tétrahydrofurannes (I) dont une forme cristallise (2) (F 54°) :



Dans les mêmes conditions, la réduction du couple benzaldéhyde-aldéhyde tiglique fournit avec un bon rendement un mélange des diastéréo-isomères de l'hydroxy-2 méthyl-3.4 phényl-5 tétrahydrofuranne (I') distillant de 102-108° sous 0,05 mm :



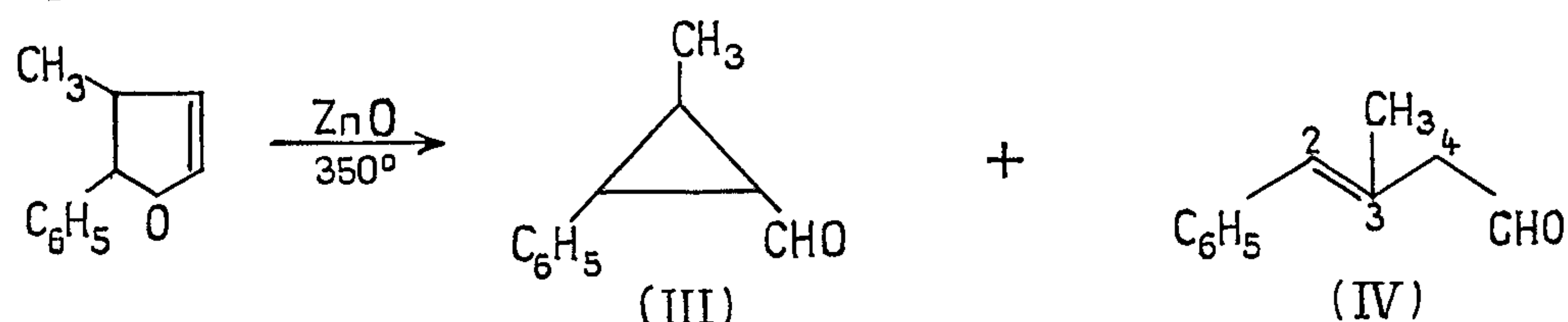
La déshydratation de l'hydroxy-2 méthyl-4 phényl-5 tétrahydrofuranne par le sulfate de cuivre anhydre à l'ébullition de l'éther selon (6) permet d'obtenir le méthyl-4 phényl-5 dihydro-2.3 furanne (II) :



Cette déshydratation a pu aussi être menée à bien en présence d'iode; par contre, l'acide paratoluène sulfonique en solution benzénique conduit à une polymérisation importante.

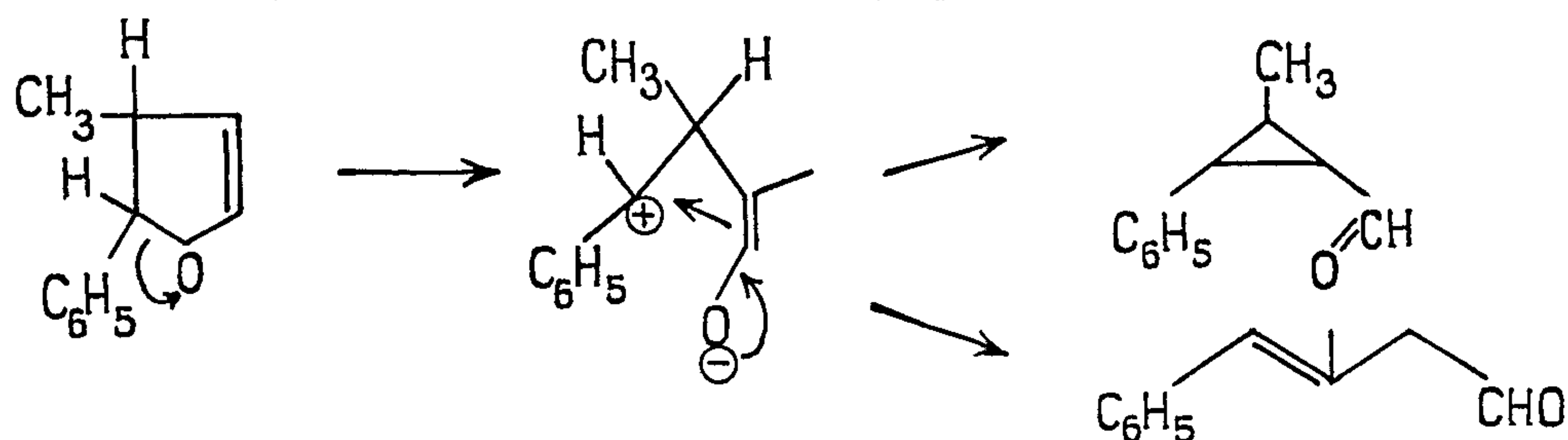
L'isomérisation du méthyl-4 phényl-5 dihydro-2.3 furanne en phase vapeur à 350° sur colonne d'oxyde de zinc sur support de ponce, conduit au mélange des diastéréoisomères du formyl-1 méthyl-2 phényl-3 cyclo-

propane (III), et au méthyl-3 phényl-1 pentène-2 al-5 (IV) en faible proportion :



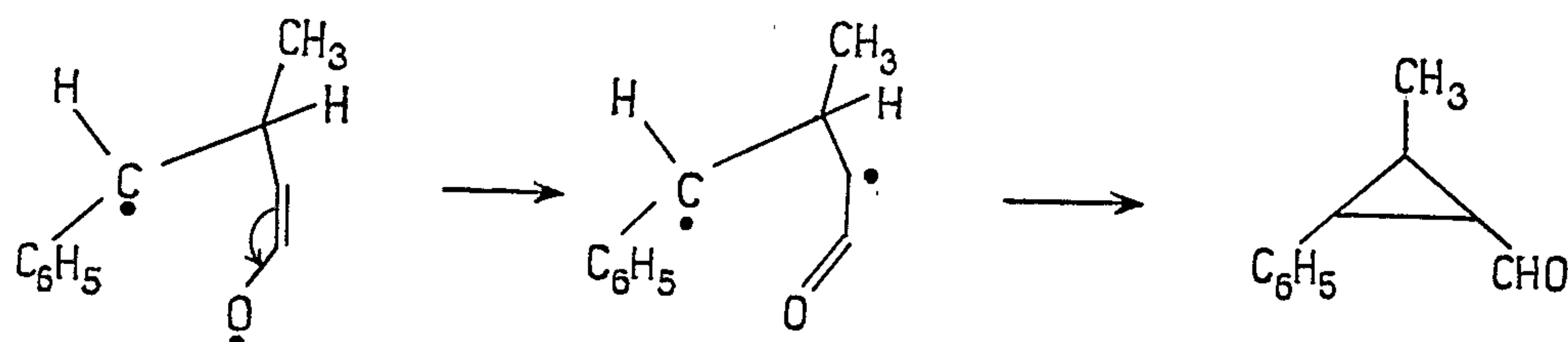
On peut admettre pour cette isomérisation les mécanismes suivants :

a. Une coupure hétérolytique [(6) à (10)] :



La coupure hétérolytique nous paraît peu probable, malgré la formation de carbocation arylé.

b. L'isomérisation se faisant en phase vapeur sur l'oxyde de zinc, peu polaire, on peut admettre un mécanisme homolytique :



Dans ce cas, le radical libre arylé est stabilisé. Le produit (IV) pourrait provenir d'une isomérisation partielle de (III).

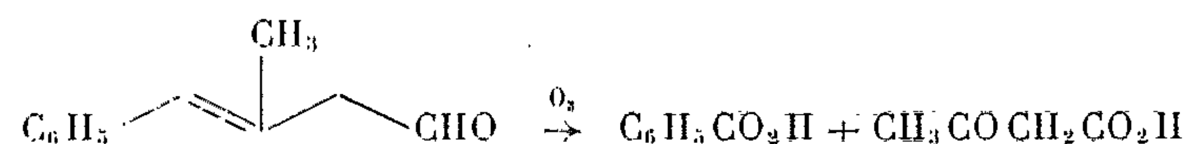
Les produits d'isomérisation sont rapidement distillés sur une colonne Crismer, puis sur une colonne Haage à grand pouvoir séparateur (50 plateaux).

Le mélange des diastéréoisomères de l'aldéhyde cyclopropanique présente un point d'ébullition étalé $É_{13}$ 103-106°. C'est un liquide légèrement jaunâtre, très mobile, d'odeur agréable (C 82,22 %; H 7,61 % pour 82,46 et 7,55 calculé). Son oxydation, par la méthode Delépine et Bonnet, donne un acide (F 114°).

Le spectre de R. M. N. présente les bandes suivantes (repère T. M. S.) : un signal $\delta = 9{,}5.10^{-6}$ (un proton aldéhydique), un signal $\delta = 7{,}6.10^{-6}$ (protons du noyau benzénique), un signal $\delta = 1{,}2.10^{-6}$ (3 protons méthyle); les protons cyclopropaniques donnent des déplacements dont les δ

s'échelonnent de 0,55 à 0,65.10^{-6}. Ces derniers se manifestent entre 0 et 1.10^{-6} ([8]), mais, au voisinage du carbonyle, les protons cyclopropaniques peuvent avoir des bandes de résonance déplacées vers les champs faibles; selon les fractions, on a relevé des signaux plus ou moins intenses à 2,15.10^{-6}.

La structure du produit (IV) $É_{13}$ 94-97° (dinitro-2.4 phénylhydrazone F 124°) est établie par des méthodes physicochimiques (infrarouge, ultraviolet, R. M. N.) et par ozonolyse :



L'acide benzoïque est caractérisé par son amide (F 131°, littérature 129°); l'acide acétylacétique est caractérisé par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone (F 115°, littérature 114°).

La déshydratation du produit (I') est en cours d'étude.

Les détails expérimentaux sont donnés ailleurs ([11]).

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) J. Wiemann et M. Paget, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 285.
([2]) C. Glacet, *Thèse*, Lille, 1947.
([3]) J. Wiemann, M. R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1721.
([4]) C. Glacet, *Ann. Chim.*, 2, 1947, p. 308.
([5]) J. Wiemann, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1458.
([6]) J. Wiemann et Mme Sa Le Thi Thuan, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 199.
([7]) J. Wiemann et Mme Sa Le Thi Thuan, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 503.
([8]) J. Wiemann, N. Thoai et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 178.
([9]) N. Thoai, *Thèse*, Paris, 1962.
([10]) J. Wiemann, P. F. Casals et N. Lefebvre, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 310.
([11]) M. L. Bouguerra, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations du thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 avec des cétones et des composés à méthylène actif.* Note (*) de MM. **Marcel Vaysse** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

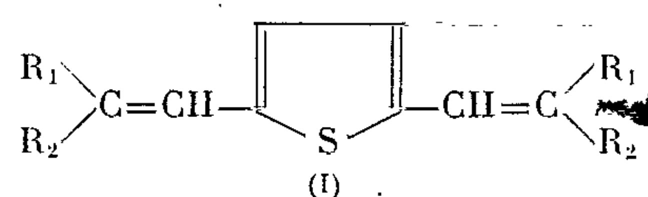
Le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 a été condensé avec des cétones aromatiques et cyclaniques et des composés à méthylène actif; on obtient le plus souvent les produits résultant de la réaction de chaque fonction aldéhyde avec une molécule de cétone ou de corps à méthylène actif. Nous n'avons pas isolé de composés d'addition.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit les produits de condensation des amines aromatiques primaires avec le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5. Ce dernier réagit bien également avec les composés à méthylène actif et des cétones aromatiques ou cyclaniques.

A. Condensations avec les composés a méthylène actif. — Nous avons fait réagir le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 avec le dinitrile malonique, le benzoylacétate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle, le cyanacétamide, la phénylisoxazolone, l'acide barbiturique, le cyanure de benzyle et la dimédone [2].

En général, les condensations se font facilement : on chauffe à reflux une solution dans le minimum d'alcool de 2,5 moles de produit à méthylène actif et d'une mole de dialdéhyde pendant 30 mn en présence de pipéridine et on laisse refroidir.

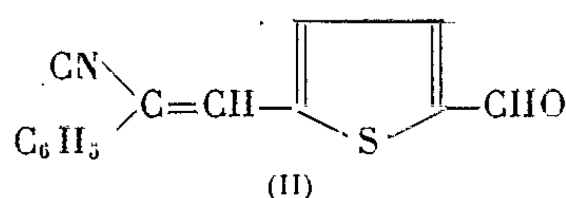
On recueille dans la plupart des cas un corps bien cristallisé de formule :



(I)

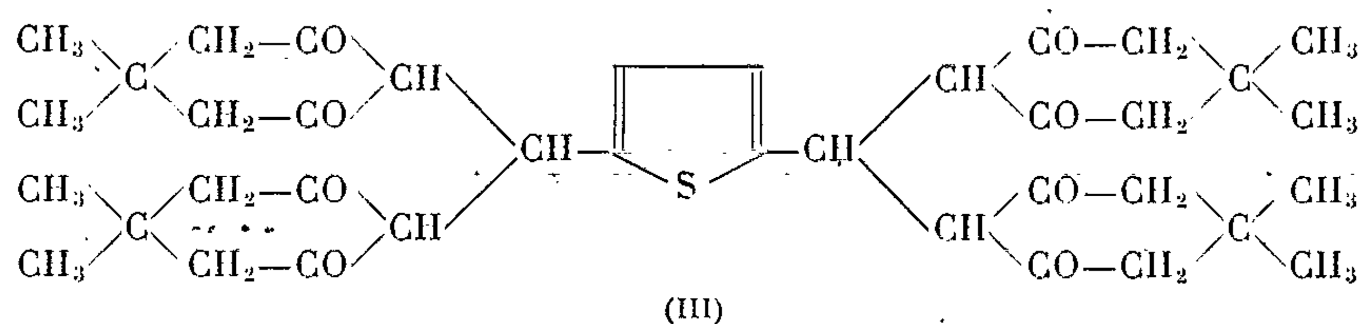
Il est à noter que :

a. le cyanure de benzyle ne s'est condensé que sur une seule fonction aldéhyde en donnant un produit monoaldéhydique



(II)

b. quatre molécules de dimédone se condensent avec une de dialdéhyde :



(III)

Décrivons ces divers composés :

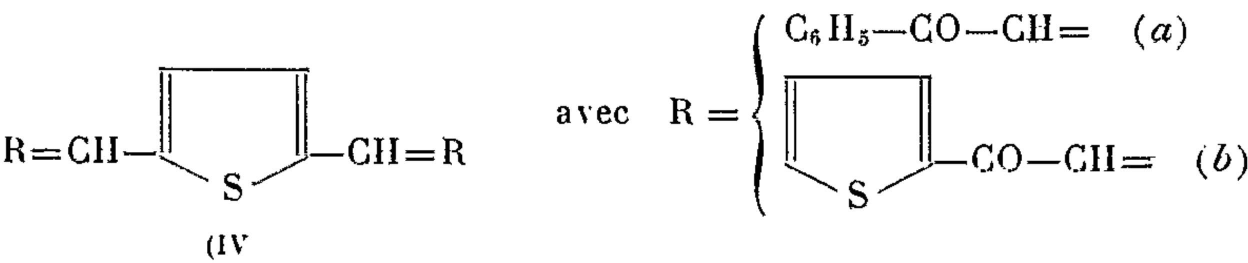
	$=C(R_1)(R_2)$.	F (°C) (lente ; déc.).	Couleur.	Formule brute.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	N % calc.	N % tr.
(I)	=C(CN)(CN)	271	Jaune	$C_{12}H_4N_4S$	61,01	60,7	1,69	1,5	23,72	23,8
(I)	=C(—COPh)(—COOÉt)	161	»	$C_{28}H_{24}O_6S$	68,85	68,7	4,92	4,8	–	–
(I)	=C(—CN)(—COOÉt)	181	Jaune orange	$C_{16}H_{14}N_2O_4S$	58,18	57,95	4,24	4,5	8,48	8,3
(I)	=C(—CN)(CONH₂)	314	Jaune	$C_{12}H_8N_4O_2S$	52,94	52,8	2,94	3,4	20,58	20,1
(I)	=C——C—Ph (OC–O–N cycle)	239	Rouge	$C_{24}H_{14}N_2O_4S$	67,60	67,8	3,28	3,5	6,57	6,4
(I)	=C<(CO—NH)(CO—NH)>CO	350	Jaune	$C_{14}H_8N_4O_6S$	46,67	46,2	2,22	2,4	15,56	15,2
(II)		180	»	$C_{14}H_9NOS$	70,29	70,0	3,76	3,7	5,85	5,6
(III)		227	»	$C_{38}H_{48}O_8S$	68,67	68,9	7,23	7,3	–	–

La fonction aldéhyde libre du composé (II) a été caractérisée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone : aiguilles rouges; F 274°C lente.

Analyse : $C_{20}H_{13}N_5O_4S$, calculé %, C 57,28; H 3,10; N 16,70; trouvé %, C 57,3; H 3,1; N 16,5.

B. Condensations avec les cétones ([3]). — L'acétophénone et l'acétyl-2 thiophène (2 mol) sont condensés avec le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5 (1 mol) en solution alcoolique à l'ébullition en présence de carbonate de potassium.

On a obtenu les produits (IV) résultant de la condensation d'une molécule de cétone par fonction aldéhyde :



a. bis (benzoyl-2' vinyl-1')-2.5 thiophène, F 184°C; lamelles jaunes.

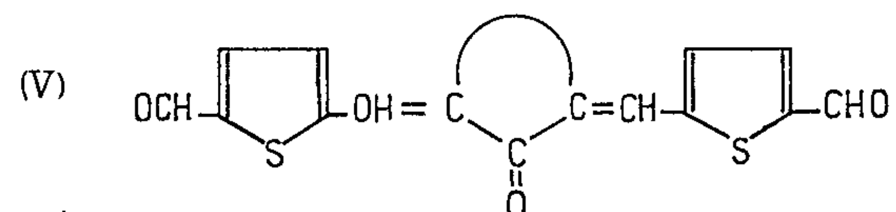
Analyse : $C_{22}H_{16}O_2S$; calculé %, C 76,74; H 4,65; trouvé %, C 76,5; H 4,5.

b. bis (thénoyl-2' vinyl-1')-2.5 thiophène, F 211°C; cristaux jaune orangé.

Analyse : $C_{18}H_{12}O_2S_3$; calculé %, C 60,67; H 3,37; trouvé %, C 60,4; H 3,3.

La cyclopentanone, la cyclohexanone et la cycloheptanone ont été condensées dans les mêmes conditions avec le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5.

Nous avons ainsi préparé des composés (V) résultant de la condensation de 2 moles de dialdéhyde avec une de cyclanone :



Ces corps se présentent sous forme de cristaux orangés et leurs températures de fusion décroissent du dérivé de la cyclopentanone à celui de la cycloheptanone :

	Cyclanone.	Formule brute.	F (°C) lente.	C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
(V)	Cyclopentanone.....	$C_{17}H_{12}O_3S_2$	245 (déc.)	62,20	62,2	3,66	3,7
	Cyclohexanone......	$C_{18}H_{14}O_3S_2$	224 (déc.)	63,15	63,0	4,08	4,2
	Cycloheptanone.....	$C_{19}H_{16}O_3S_2$	174 (déc.)	64,04	64,0	4,49	4,7

Nous poursuivons l'étude de ces composés.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(¹) M. VAYSSE et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2657.

(²) M. VAYSSE et P. PASTOUR, *Bull. Soc. Chim.*, n° 8 *b*, 1964, p. 26.

(³) M. VAYSSE, *Diplôme d'Études Supérieures*, Faculté des Sciences de Rouen, juin 1964.

(*I. N. S. de Chimie industrielle*
et *Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

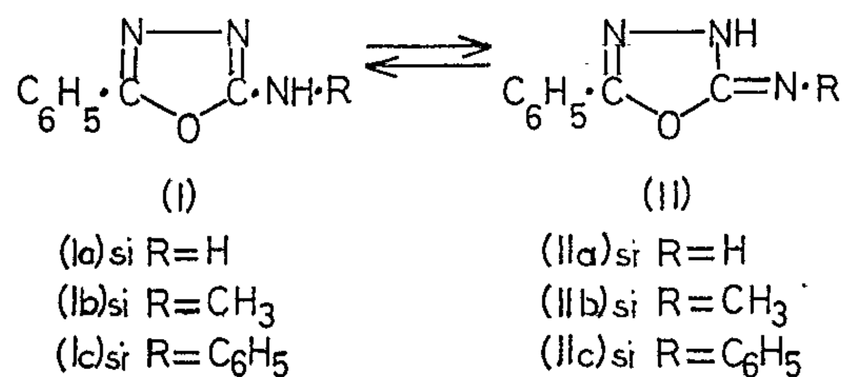
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phényl-5 phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 ⇌ phényl-5 phénylimino-2 Δ_1-oxadiazoline-1.3.4.* Note (*) de MM. **Henry Najer, Jacques Menin** et **Jean-François Giudicelli**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs comparent les spectres ultraviolets et infrarouges ainsi que les pKa du phényl-5 phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) d'une part et de la phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 Δ_1-oxadiazoline-1.3.4 (IV) d'autre part à ceux du phényl-5 phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 ⇌ phényl-5 phénylimino-2 Δ_1-oxadiazoline-1.3.4 (Ic) ⇌ (IIc). Ils constatent que dans l'équilibre tautomère, (Ic) ⇌ (IIc), la forme phényl-5 phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (Ic) est prédominante. Ils en concluent que dans l'équilibre (I) ⇌ (II) la forme amino (I) prédomine dans le solide, dans l'eau et dans l'alcool, quelle que soit la nature, aliphatique ou aromatique, du radical R.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que dans les équilibres tautomères (I*a*) ⇌ (II*a*) et (I*b*) ⇌ (II*b*) la forme amino (I) prédomine.

D'autre part, il a été établi [[2], [3]] que si la forme amino prédomine dans les équilibres tautomères : phényl-5 amino-2 oxazolinones-4 ⇌ phényl-5 imino-2 oxazolidinones-4 et phényl-5 amino-2 thiazolinones-4 ⇌ phényl-5 imino-2 thiazolidinones-4, c'est la forme imino qui devient prépondérante lorsqu'on substitue un des hydrogènes, sur l'azote exocyclique, par un radical phényle.

Dans la présente Note nous étudierons l'influence de cette substitution dans le cas de l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II).



Dans ce but nous avons synthétisé deux substances modèles, dont la structure est irréfutable : le phényl-5 phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) et la phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 Δ_1-oxadiazoline-1.3.4 (IV).

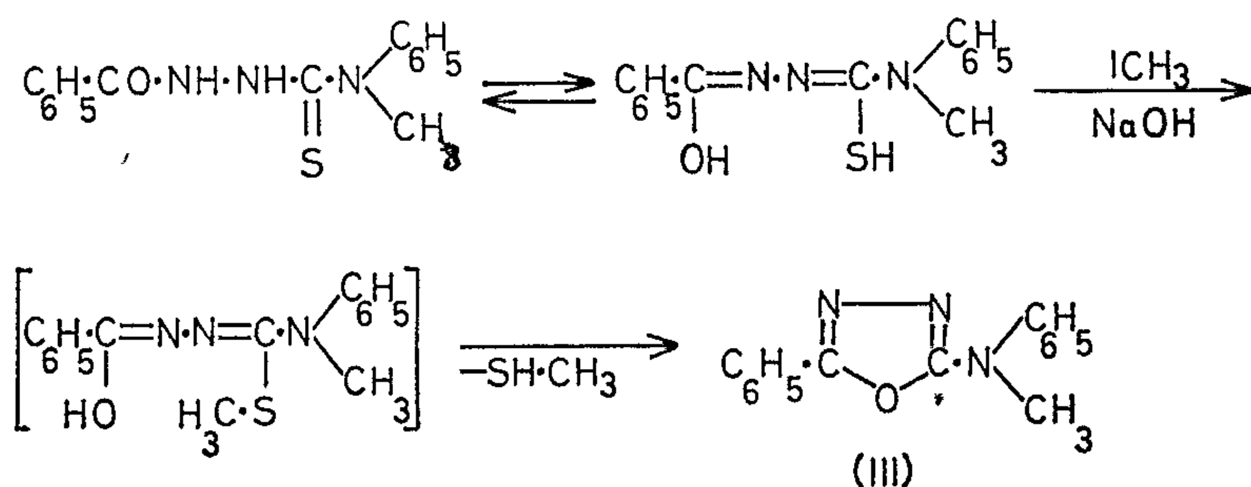


Schéma 1.

Le phényl-5 phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4 (III) (F 60-61°; analyse : $C_{15}H_{13}N_3O$, calculé %, C 71,71; H 5,18; trouvé %, C 71,72; H 5,26) a été préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur la benzoyl-1 phénylméthyl-4.4 thiosemicarbazide (F 100°; analyse : $C_{15}H_{15}N_3OS$, calculé %, C 63,16; H 5,26; S 11,23; trouvé %, C 63,11; H 5,28; S 11,20) dissoute dans la soude N (schéma 1).

La phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 (IV) (F 75-76°; analyse : $C_{15}H_{13}N_3O$, calculé %, C 71,71; H 5,18; trouvé %, C 71,37; H 5,24) a été obtenue par deux voies différentes (schéma 2) :

1° En traitant une suspension de la benzoyl-1 méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazide (V) [F 150-152°; analyse : $C_{15}H_{15}N_3OS$, calculé %,

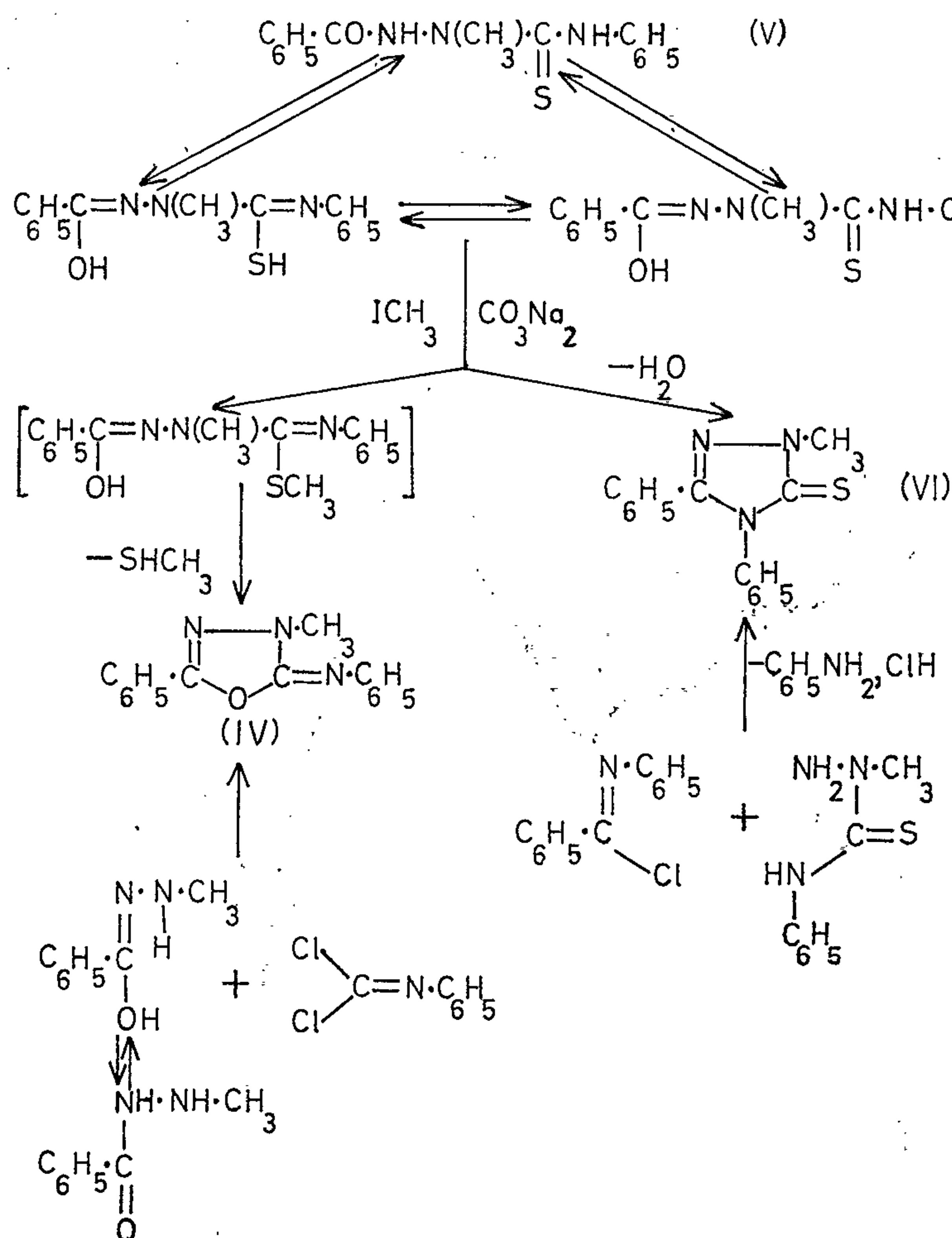


Schéma 2.

S 11,22; trouvé %, S 11,19; litt. ([4]) F 159-160°] dans le carbonate de sodium N par de l'iodure de méthyle. On isole dans cette réaction, en même temps que le composé (IV), une quantité variable de méthyl-1 diphényl-3.4 Δ_4-triazoline-1.2.4 thione-5 (VI) (F 182°; analyse : $C_{15}H_{13}N_3S$, calculé %, C 67,41; H 4,87; N 15,73; trouvé %, C 67,26; H 5,06; N 15,02),

dont la structure a été confirmée en l'identifiant, par ses constantes physiques, au même composé préparé en faisant agir suivant Busch et Schneider ([5]) le chlorure de N-phénylbenzimidoyle ([6]) sur la méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazide ([7]).

2° En condensant la N-benzoyl N'-méthylhydrazine ([4]) avec le phényl-iminophosgène.

Quant au composé (I*c*) ⇄ (II*c*), préparé pour la première fois par Stolle et Gaertner ([8]), il a été synthétisé suivant Gehlen et Möckel ([9]) en cyclisant la benzoyl-1 phényl-4 semicarbazide [F 241°; analyse : $C_{14}H_{13}N_3O_2$, calculé %, C 65,88; H 5,09; trouvé %, C 65,77; H 5,16; litt. ([10]) F 217-218°] par l'oxychlorure de phosphore.

En comparant les spectres infrarouges ([11]) des substances (III) et (IV), on observe un notable abaissement de la vibration de valence C=N du composé (III) (1605 cm^{-1}) très certainement dû à la conjugaison des doubles liaisons C=N du phényl-5 phénylméthylamino-2

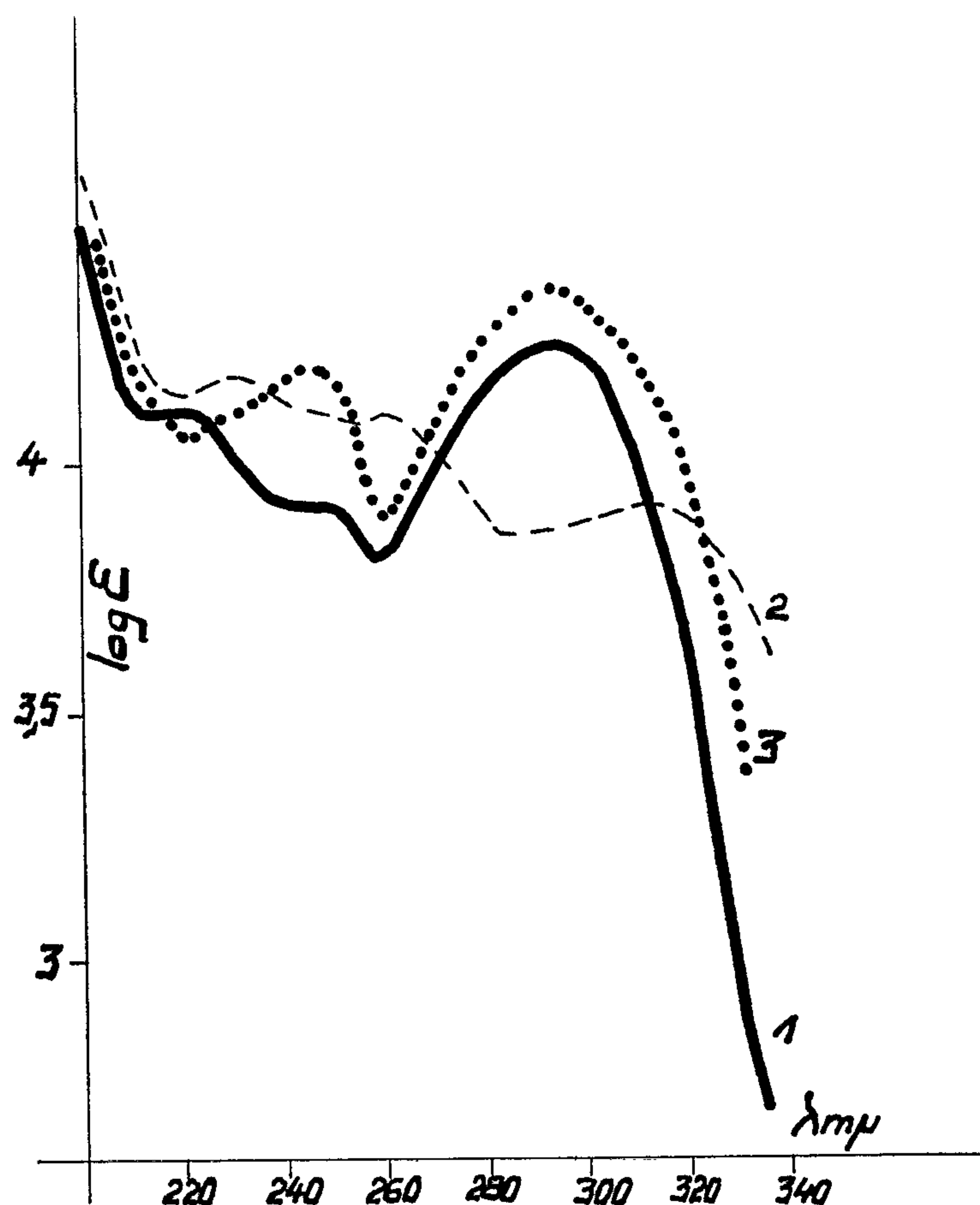


Fig. 1. — Spectres ultraviolets.

——— 1 : phényl-5 phénylméthylamino-2 oxadiazole-1.3.4.

------- 2 : phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 Δ_1-oxadiazoline-1.3.4.

········ 3 : phényl-5 phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4.

oxadiazole-1.3.4 (III), par rapport à celle du composé (IV) (1680 à 1660 cm^{-1}), dont les doubles liaisons ne sont pas conjuguées. On constate un égal abaissement de la vibration de valence C=N du composé (I*c*) ⇌ (II*c*) (1610 cm^{-1}). On peut donc présumer que les doubles liaisons C=N de ce dernier composé sont conjuguées, autrement dit que dans l'équilibre (I*c*) ⇌ (II*c*) la forme amino (I*c*) prédomine.

La comparaison des maximums d'absorption dans l'ultraviolet [12] (*fig.* 1) des composés modèles (III) (λ_{max} = 293, 245 et 219 mμ) et (IV) (λ_{max} = 311, 260 et 230 mμ) à ceux du composé (I*c*) ⇌ (II*c*) (λ_{max} = 296, 245 et 226 mμ) vient appuyer la précédente présomption en faveur de la structure amino.

L'étude des spectres de fluorescence des trois substances s'avère sans intérêt, contrairement à ce que nous avions constaté dans le cas des composés (I*a*) ⇌ (II*a*) et (I*b*) ⇌ (II*b*). En effet si les substances (I*c*) ⇌ (II*c*) et (III) émettent encore à des longueurs d'onde voisines (410 et 395 mμ), alors que (IV) n'est pas fluorescent dans cette région, leurs intensités relatives sont, par contre, très différentes (I_R = 0,61 et I_R = 0,057).

La mesure des pKa [13] : (I*c*) ⇌ (II*c*) (pKa = 1,00), (III) (pKa = 1,33) et (IV) (pKa = 4,08), confirme définitivement que dans l'équilibre (I*c*) ⇌ (II*c*) la forme amino (I*c*) prédomine.

Nous pouvons donc affirmer que dans l'équilibre (I) ⇌ (II) *la forme amino* (I) *prédomine dans le solide, dans l'eau et dans l'alcool, quelle que soit la nature, aliphatique ou aromatique, du radical* R.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) H. Najer, J. Menin et J. F. Giudicelli, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4579.
(2) Ch. F. Howell, N. Q. Quinones et R. A. Hardy, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 1686.
(3) H. Najer, R. Giudicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 1022.
(4) R. L. Hinman et D. Fulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1895.
(5) M. Busch et Chr. Schneider. *J. prak. Chem.*, [2], 89, 1914, p. 322.
(6) A. Lawson et D. H. Miles, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2865.
(7) M. Busch, E. Opfermann et H. Walter, *Ber.*, 37, 1904, p. 2321.
(8) R. Stolle et E. Gaertner, *J. prak. Chem.*, 132, 1931, p. 223.
(9) H. Gehlen et K. Möckel, *Ann.*, 660, 1962, p. 144.
(10) W. Schade, *Dissertation*, Pädagogische Hochschule Potsdam, R. D. A., 1961, p. 89.

(11) Les spectres infrarouges ont été enregistrés en phase solide (comprimé au KBr) au moyen d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 125 » à double réseau muni d'un prisme au KBr en prémonochromateur.

(12) Les spectres ultraviolets ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckmann DK 1 », dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur, à la concentration de 0,05 mg/ml.

(13) Les mesures de pKa ont été effectuées par les soins de M. J. Armand, Faculté des Sciences, Paris, sur un spectrophotomètre « Unicam SP 800 » à double faisceau dans des cellules en silice de 1 cm d'épaisseur, à 20°. Les solutions employées de concentration 10^{-5} M pour le composé (Ic) ⇌ (IIc), 10^{-4} M pour (III) et 5.10^{-5} M pour (IV) ont été préparées par addition d'eau à des solutions mères méthanoliques de concentration respective 10^{-3} M, 10^{-2} M et 10^{-2} M. La force ionique de ces solutions a été rendue sensiblement constante par addition de chlorure de sodium. Notons encore qu'en milieu alcalin le composé (Ic) ⇌ (IIc) présente une acidité faible de pKa = 11,90.

(44, *avenue de New-York, Paris*, 16e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation radicalaire d'un nitrile α-bromé ε-éthylénique.* Note de MM. **Marc Julia** et **Philippe Dostert**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromo-2 heptène-6 nitrile traité par le peroxyde de benzoyle dans le cyclohexane donne du bromure de cyclohexyle, du cyclohexane carbonitrile et les méthyl-2 cyclopentane carbonitriles *cis* et *trans*.

Parmi les réactions radicalaires d'addition sur les doubles liaisons, celle des α-bromoesters ou nitriles est bien connue [1] et souvent très efficace. Le but de ce travail était d'examiner l'utilisation de cette réaction pour la formation de cycles comme il a été fait pour la cyclisation de cyanoesters [2] et d'aldéhydes [16] éthyléniques.

L'exemple choisi a été celui du bromo-2 heptène-6 nitrile (IV). Ce produit a été préparé à partir du pentène-4 ol-1 (I, X = OH) [3]. Le produit correspondant [4] transformé en dérivé de Grignard et traité par l'orthoformiate d'éthyle a fourni avec un rendement de 74 % un acétal [5], $É_{20}$ 84°, n_D^{22} 1,4182 qui, hydrolysé (52 %), donne l'hexène-5-al [17] (II), É 125-126°, n_D^{22} 1,4243; dinitrophénylhydrazone F 100-102° (chloroforme-méthanol). L'aldéhyde (II), par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique, conduit à la cyanhydrine (III), $É_{0,5}$ 88°, n_D^{20} 1,4468 (66 %) qui est transformée en tosylate, puis en bromo-2 heptène-6 nitrile (IV), $É_{0,5}$ 88-89°, n_D^{23} 1,4790 (80 %).

On a effectué la cyclisation selon la technique précédemment employée [2]. Au cyclohexane à reflux, on ajoute en 20 h, une solution de bromonitrile (IV) dans du cyclohexane; en même temps on ajoute par petites fractions du peroxyde de benzoyle (0,5 mole par mole de bromonitrile). La fraction volatile de cette réaction est constituée par un mélange de quatre constituants que la chromatographie de partage en phase vapeur (C.P.P.V.) élue dans l'ordre A, B, C, D et qui ont été identifiés :

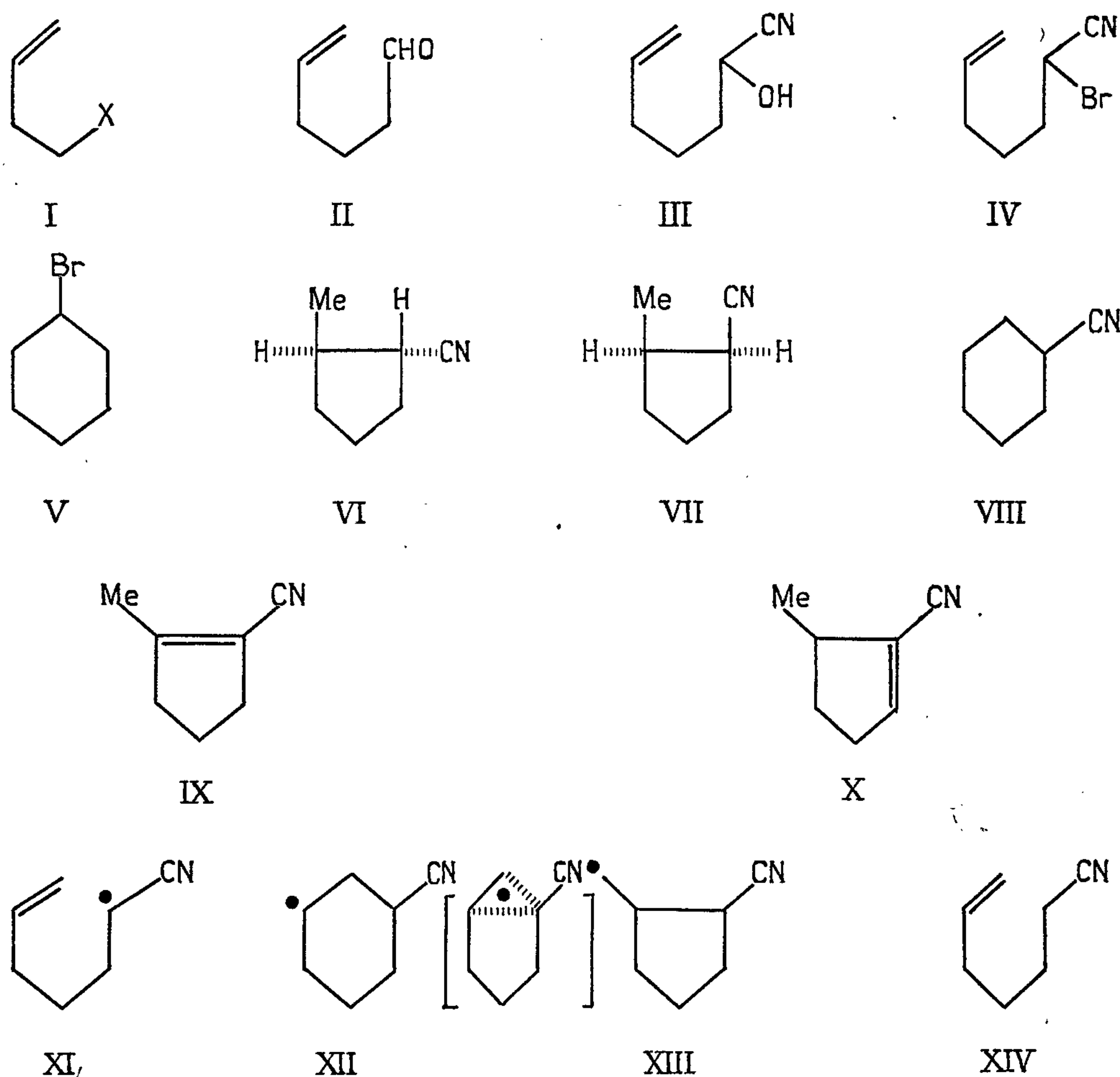
A (26 %) au *trans* méthyl-2 cyclopentane carbonitrile (VI);
B (12 %) au *cis* méthyl-2 cyclopentane carbonitrile (VII);
C (58 %) au bromure de cyclohexyle (V);
D (4 %) au cyclohexane carbonitrile (VIII).

Les pourcentages ont été évalués d'après les aires des pics.

Par distillation fractionnée avec une colonne à bande tournante, on a pu isoler le constituant le plus abondant (C) pur ($É_{30}$ 80°); il a été identifié par comparaison des constantes physiques, du spectre infrarouge ainsi que par C.P.P.V. de mélange au bromure de cyclohexyle (V).

La même distillation a fourni un mélange de A et B qui a été saponifié et transformé en *trans* méthyl-2 cyclopentane carboxamide F 154,5-155°,5 identifié à un échantillon authentique [6]. Après traitement à l'hydrure de sodium dans le toluène bouillant, la proportion de A dans le mélange

passe à 90 %. En C.P.P.V. les pics A et B sont exaltés par mélange avec des échantillons authentiques des *trans* et *cis* méthyl-2 cyclopentane carbonitriles préparés de la façon suivante : la déshydratation de la cyanhydrine de la méthyl-2 cyclopentanone par $SOCl_2$-pyridine (82 %) a donné un mélange $É_{20}$ 76-78°, n_D^{24} 1,4668 de méthyl-2 cyclopentène-1 carbonitrile (IX) et de méthyl-5 cyclopentène-1 carbonitrile (X) en proportions égales. La littérature [7] n'indique que (IX). Les deux isomères sont séparés par C.P.P.V.



(IX) $É_{30}$ 76°, n_D^{24} 1,4640, pas de proton vinylique en R.M.N.

(X) $É_{30}$ 76°, n_D^{23} 1,4682, un proton vinylique en R.M.N.

Le mélange des deux nitriles précédents a été hydrogéné en présence de Pd/C et a fourni (87 %) un mélange de deux constituants dans les proportions 90-10 % (C.P.P.V.), $É_{30}$ 81-82°, n_D^{24} 1,4428. Par action de l'eau oxygénée, on obtient un amide F 125-126° qui, d'après le rendement (61 %), doit être celui du constituant le plus abondant. D'après l'épimérisation ci-dessous, il s'agit du produit *cis*; d'ailleurs la littérature [8] indique F 124° pour l'amide *cis*. Par traitement à l'hydrure de sodium

dans le toluène bouillant, on obtient avec un rendement de 89 %, un nouveau mélange où les proportions des constituants sont passées à 10-90 %, ce qui correspond à la transformation de l'isomère *cis* en *trans*, $É_{30}$ 80-81°,5, n_D^{23} 1,4465 et nous permet d'attribuer les configurations. Le nouveau mélange traité par l'eau oxygénée donne un amide (62 %), F 153-154° identique à l'authentique ([6]). Le même amide a été obtenu par transformation du nitrile à 90 % *trans* en acide (71 %), puis passage à l'amide par l'intermédiaire de l'anhydride mixte éthoxycarbonique ([9]) avec un rendement de 68 %.

Le cyclohexane carbonitrile (VIII) peu abondant dans le mélange a seulement été identifié par exaltation du pic en C.P.P.V. par addition au mélange d'un échantillon authentique de (VIII).

Les rendements calculés par rapport au bromonitrile de départ sont pour (V) de 63 %, pour (VI) de 42 %, pour (VII) de 19 %, et pour (VIII) de 6 %; soit au total 67 % en produits de cyclisation.

Il semble donc que le radical (XI) se forme et qu'il se cyclise en (XII) et (XIII), (peut-être par l'intermédiaire d'un radical ponté). Ceux-ci préfèrent prendre un hydrogène (probablement au solvant) plutôt qu'un brome au produit de départ. Un essai a été effectué en remplaçant le cyclohexane par le benzène, moins bon donneur d'hydrogène. A côté de résines et de benzoates, on n'a obtenu que du produit de départ. On pouvait, d'autre part, envisager que le radical (XI) prenait rapidement un hydrogène au solvant et que la cyclisation était en réalité celle de l'heptène-6 nitrile (XIV). Ce nitrile déjà préparé ([10]), a été traité par le peroxyde de benzoyle dans le cyclohexane dans les mêmes conditions que son dérivé α-bromé. On n'a pu isoler que du produit de départ et des produits lourds. Par contre, avec du peroxyde de ditertiobutyle [utilisé par Allen, Cadogan, Harris et Hey pour l'addition de l'acétonitrile sur les oléfines ([11])], en opérant en autoclave avec du cyclohexane à 135° pendant 20 h, on a obtenu une fraction légère que la C.P.P.V. a montré être un mélange de produit de départ et des deux nitriles (VI) et (VII). Après oxydation permanganique du (XIV) présent, on obtient un mélange de (VI) et (VII) dans les proportions de 66 et 34 %. La somme des deux isomères représente un rendement de 22 % par rapport au nitrile (XIV) consommé. On hydrolyse le mélange en acide *trans* méthyl-2 cyclopentane carboxylique caractérisé par son amide F 154-155°. On n'a pu déceler lors de la cyclisation de (XIV) la présence de (VIII).

On peut donc conclure que la cyclisation de (IV) ne passe pas par (XIV), mais la similitude des produits obtenus, en particulier le rapport (VII)/(VI), indique que les mêmes radicaux sont probablement en cause.

Le fait qu'on obtienne beaucoup plus de dérivés cyclopentaniques que de cyclohexaniques alors que la cyclisation des cyanoesters correspondants conduisait à un cycle en C_6 ([2]), rappelle le comportement du radical hexène-5 yle-1 qui conduit principalement au cycle en C_5 [([12]) à ([15])].

(1) M. S. Kharasch, P. S. Skell et P. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1055; E. C. Ladd, U. S. P. n° 2615915, 1952.

(2) M. Julia, J. M. Surzur, L. Katz, F. Le Goffic et C. James, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 1106.

(3) M. P. Dreyfuss, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3269.

(4) F. B. Laforge, N. Green et W. A. Gersdorff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3707.

(5) Les produits nouveaux ont donné des valeurs analytiques en accord avec les formules proposées.

(6) H. Pines et N. E. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4417.

(7) S. M. Mukherjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 24, 1947, p. 425; *C. A.*, 43, 1949, p. 1335.

(8) M. Mousseron, F. Winternitz et R. Jacquier, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1062.

(9) R. A. Boissonnas, *Helv. Chem. Acta*, 34, 1951, p. 874.

(10) H. Cottin, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 1061.

(11) J. C. Allen, J. I. C. Cadogan, B. W. Harris et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4468.

(12) C. Walling et M. S. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2262.

(13) J. I. G. Cadogan et D. H. Hey, *Chem. et Ind.*, 1964, p. 753.

(14) R. C. Lamb, P. W. Ayers et M. K. Toney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3483.

(15) J. A. Landgrebe et R. D. Mathis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 523.

(16) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et H. Desalbres, *Comptes-rendus*, 258, 1964, p. 603.

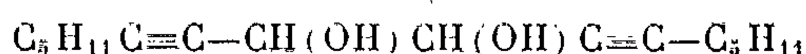
(17) R. R. Burford, F. R. Hewgill et P. R. Jeffries, *J. Org. Chem.*, 22, 1957. p. 2937.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cyclisation des α-glycols diacétyléniques.* Note (*) de MM. **Serge Holand** et **Roland Epsztein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

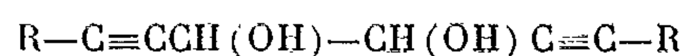
Le glycol $C_6H_5C{\equiv}C{-}CH(OH)CH(OH)C{\equiv}C{-}C_6H_5$ méso est transformé, par action de la soude diluée, en phényl-2 (phényl-éthynyl)-5 furanne.

Dans les mêmes conditions, le glycol aliphatique


$C_5H_{11}C{\equiv}C{-}CH(OH)\,CH(OH)\,C{\equiv}C{-}C_5H_{11}$

donne un isomère, vraisemblablement l'amyl-2 (heptynyl-1)-5 dihydro-4.5 furanol-4, produit peu stable qui, en milieu acide, se déshydrate en amyl-2 (heptynyl-1)-5 furanne.

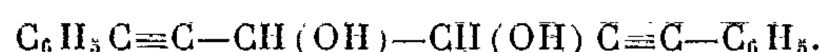
Dans une Note précédente (¹), nous avions signalé que les α-glycols diacétyléniques :


$R{-}C{\equiv}CCH(OH){-}CH(OH)\,C{\equiv}C{-}R$

de configuration méso étaient profondément transformés par un traitement au moyen de la soude.

Il nous a semblé intéressant de chercher à déterminer la constitution du ou des produits ainsi formés.

Nous avons choisi comme premier exemple pour cette étude le diphényl-1.6 hexadiyne-2.5 diol-3.4 (²).


$C_6H_5C{\equiv}C{-}CH(OH){-}CH(OH)\,C{\equiv}C{-}C_6H_5.$

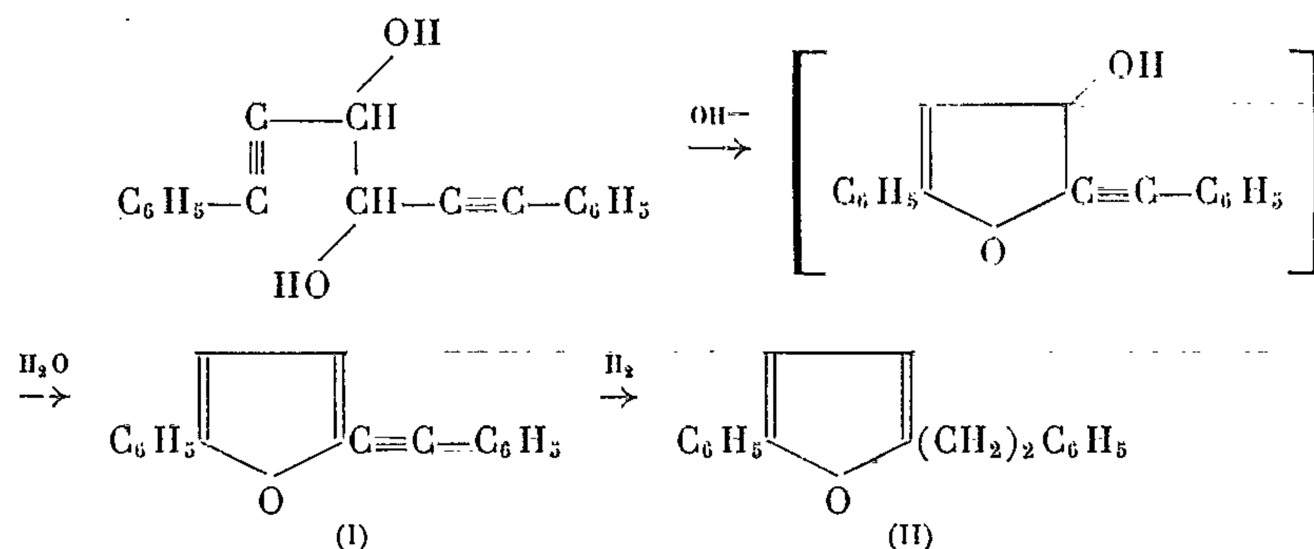
Chauffé au reflux pendant 24 h avec un équivalent de soude, en solution hydroalcoolique, le glycol a complètement disparu pour donner un corps (A), F 109°, de formule $C_{18}H_{12}O_2$. Le glycol a donc perdu 1 mol d'eau au cours de la réaction.

Le spectre infrarouge du composé A montre, en plus des bandes caractéristiques de la fonction acétylénique et du noyau benzénique, deux bandes à 1603 et 1643 cm^{-1} qui pourraient être des bandes furanniques légèrement déplacées [Fetizon (³) indique, pour les furannes disubstitués en 2.5, 1578 et 1620 cm^{-1}].

De plus, le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce composé laisse apparaître, outre les 10 protons benzéniques, deux protons éthyléniques, ce qui semble difficilement conciliable avec une autre formule que celle d'un furanne.

Notre composé ne serait donc autre que le phényl-2 (phényl-éthynyl)-5 furanne (I) qui se formerait à partir du glycol par cyclisation en un dihydrofuranol intermédiaire instable qui se déshydraterait immédiatement.

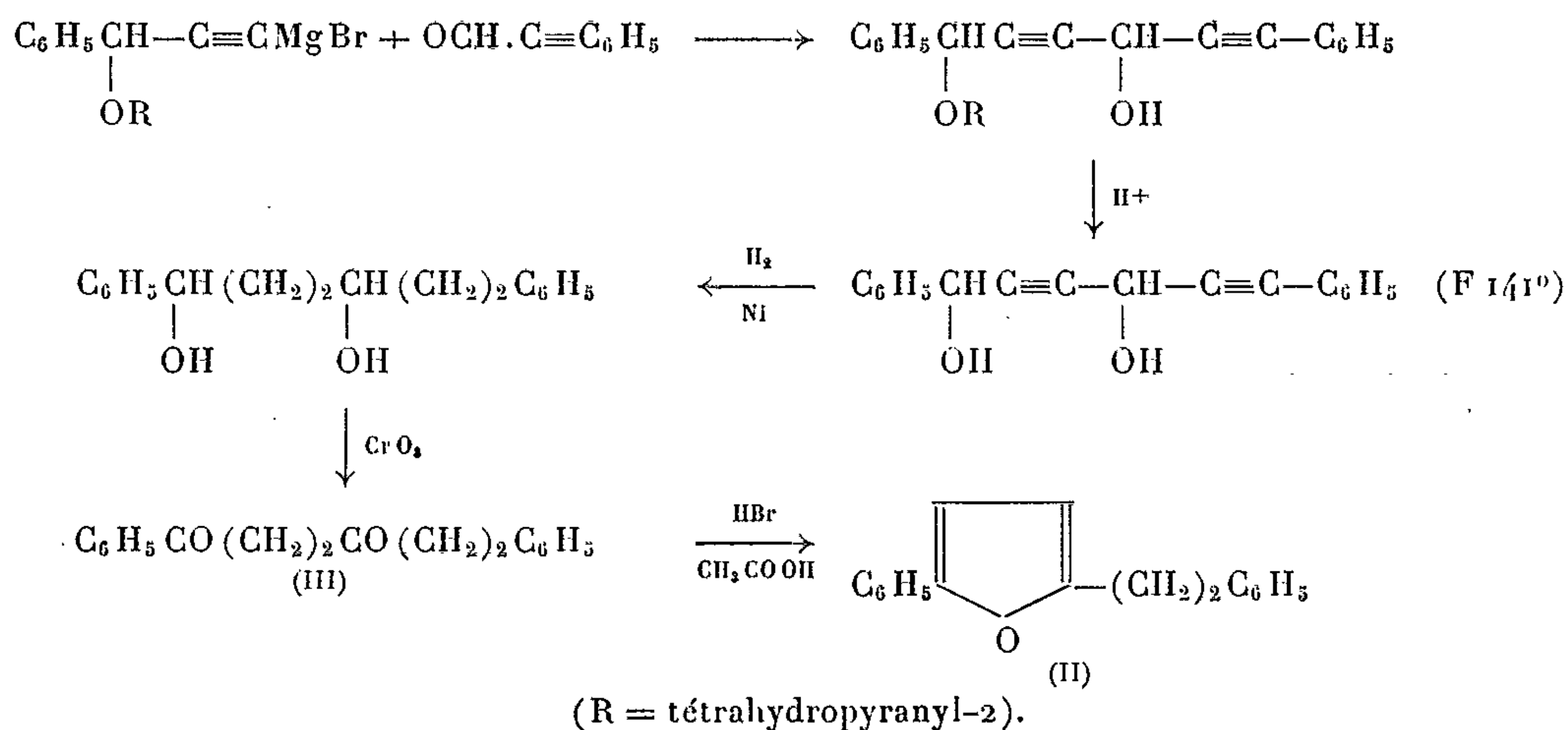
En accord avec sa structure supposée, le composé A absorbe, en présence de nickel Raney, 2 mol d'hydrogène, pour donner un dérivé (B) de formule brute $C_{18}H_{16}O$, F 39-40°, vraisemblablement le phényl-2 β-phényléthyl-5 furanne (II).

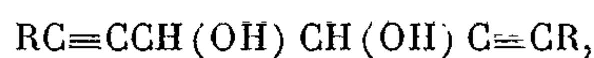


Les deux substances (A) et (B) donnent avec le chloranile une coloration violacée [Fetizon ([3]) indique, dans le cas des furannes disubstitués en 2.5 par des restes aliphatiques, une coloration rouge vineux].

De plus, le composé (B), traité dans les conditions usuelles d'hydrolyse des furannes ([4]), a fourni une dicétone (C) de formule $C_{18}H_{18}O_2$, qui serait la diphényl-1.6 hexanedione-1.4 (III), $C_6H_5CO(CH_2)_2CO(CH_2)_2C_6H_5$, F 87-88°.

Afin d'apporter un argument décisif en faveur de notre hypothèse, nous avons effectué, par la série de réactions ci-dessous, la synthèse des composés (II) et (III) :




(R = tétrahydropyranyl-2).

Les deux composés (II) et (III) se sont effectivement montrés identiques respectivement à (B) et (C).

De plus, l'oxydation permanganique de (A) a fourni une substance F 85-86°, qui a été identifiée comme étant le phényl-1 (phényl-2 furyl-5) glyoxal ([5]), quinoxaline obtenue par condensation avec l'*o*-phénylène diamine, F 192-193° ([5]).

Nous avons voulu alors étudier le comportement d'un glycol

$$RC{\equiv}CCH(OH)\,CH(OH)\,C{\equiv}CR,$$

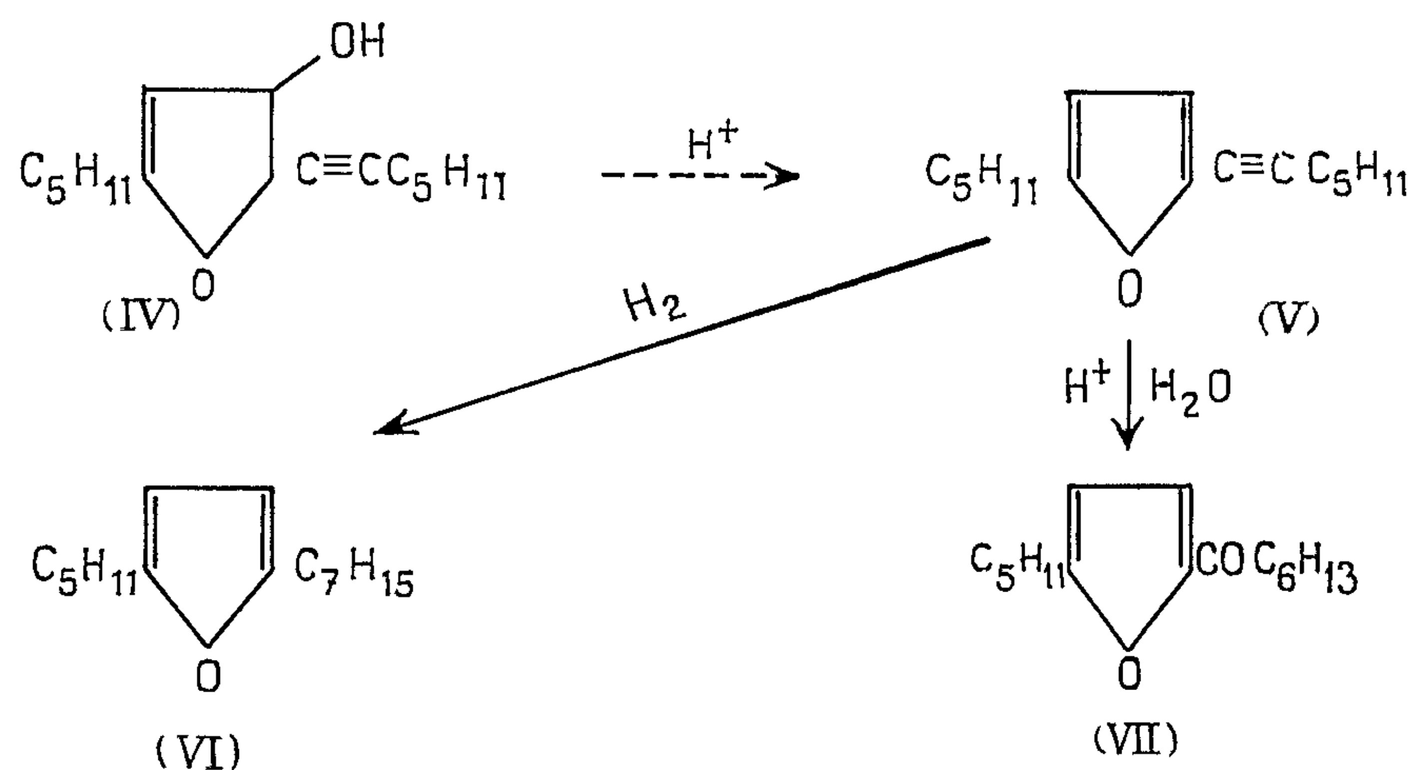
dans lequel R serait un reste aliphatique et, pour cela, nous avons choisi l'hexadécadiyne-diol ($R{=}C_5H_{11}$) ([2]). Ici l'action de la soude a donné lieu,

non pas à une déshydratation, mais, simplement, à une isomérisation. Le produit ainsi obtenu (D), avec un excellent rendement, possède les constantes suivantes : $É_{0,15}$ 126°; n_D^{20} 1,4760.

Il était alors logique d'admettre qu'il s'agissait du dihydrofuranol intermédiaire, l'amyl-2 (heptynyl-1)-5 dihydro-4.5 furanol-4 (IV). Ce composé, dont l'étude n'est pas encore terminée, s'est, en fait, révélé peu stable. En milieu acide, il se déshydrate, fournissant de façon pratiquement quantitative un dérivé (E) de formule $C_{16}H_{24}O$, $É_{0,2}$ 110°, n_D^{20} 1,4960, qui donne une coloration rouge vineux avec le chloranile et qui serait l'amyl-2 (heptynyl-1)-5 furanne (V).

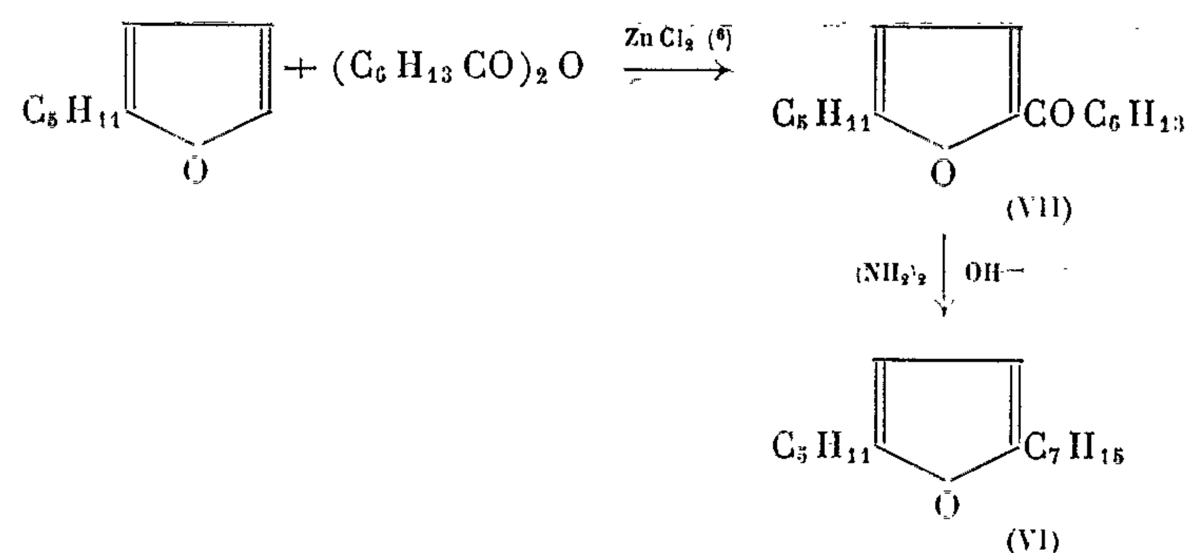
D'ailleurs tout comme dans le cas précédent, les spectres infrarouge et R. M. N. de (E) semblent en accord avec cette structure.

De plus, son hydrogénation catalytique conduit, après absorption de 2 mol d'hydrogène à une substance (F), $É_{0,2}$ 92-93°, n_{20}^D 1,4590, qui a été identifiée comme étant l'amyl-2 heptyl-5 furanne (VI) préparé par une autre voie (*voir* plus loin).



Enfin, en milieu acide, le composé (E) se laisse hydrater en une substance (G) qui s'est révélée être l'amyl-2 heptanoyl-5 furanne (VII) $É_{0,25}$ 116-117°, n_D^{20} 1,4860, dinitrophénylhydrazone F 122°.

La synthèse des composés (VI) et (VII) a été réalisée par la suite de réactions ci-dessous.



Signalons que l'amyl-2 heptyl-5 furanne (VI) préparé par l'une ou par l'autre méthode a fourni par hydrolyse l'hexadécanedione-6.9 : $C_5H_{11}CO_2(CH)COC_7H_{15}$, F 54°, dioxime F 108°.

Nous poursuivons nos recherches en vue de confirmer la structure de la substance (D).

Nous voulons également étendre le travail à d'autres α-glycols diacétyléniques, aussi bien méso que racémiques, afin de voir l'influence de la constitution et de la configuration de ces composés sur la marche de la réaction.

(*) Séance du 28 septembre 1964.

(1) S. Holand et R. Epsztein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1633.
(2) L. Piaux et M. H. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.
(3) M. Fétizon et P. Baranger, *Bull.*, 1957, p. 1311-1316.
(4) H. Hunsdiecker, *Ber.*, 75, 1942, p. 447-454.
(5) P. S. Bailey, W. W. Hakki et H. W. Bost, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1034-1045.
(6) H. D. Hartough et A. I. Kosak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1012-1013.

(*Centre National de la Recherche scientifique*
et *Institut National de Recherche chimique appliquée,*
Le Bouchet par Vert-le-Petit, Seine-et-Oise.)

GÉOLOGIE. — *Sur la constitution et sur la structure de la couverture crétacée de la Zone primaire axiale pyrénéenne à l'Ouest du Pic d'Anie.* Note (*) de MM. **Marcel Casteras**, Correspondant de l'Académie et **Pierre Souquet.**

Au-delà de la vallée d'Aspe la Zone primaire axiale des Pyrénées s'ennoie vers l'Ouest sous sa couverture transgressive de Crétacé supérieur. Celle-ci comprend un complexe calcaire à sa base et un complexe calcschisteux ou schisto-gréseux à sa partie supérieure. Des travaux récents [1] ont établi que la transgression crétacée s'est produite dès le Cénomanien et ils ont précisé l'échelle stratigraphique des formations calcaires depuis longtemps désignées sous le nom de calcaires des Eaux-Chaudes, ou de calcaires des cañons, qui se terminent avec des calcaires à silex dans le Santonien supérieur-Campanien.

La présente Note concerne surtout le complexe de calcschistes ou de Flysch schisto-gréseux qui, venant au-dessus de cette série calcaire et montant jusque sous les calcaires dano-montiens, serait à rapporter au Campanien *pro parte* et surtout au Maestrichtien.

Des considérations d'ordre tectonique nous permettront d'abord de localiser les affleurements de ces formations tant sur le versant espagnol que sur le versant français, pour tâcher ensuite d'établir des équivalences stratigraphiques d'un versant à l'autre.

Versant espagnol. — Dans son ensemble la couverture crétacée de la Zone axiale se présente comme une vaste coupole dissymétrique dont la retombée Nord est faiblement inclinée, au moins en face du massif d'Igounce (ravins d'Irarchar et de Cacuetta), dont la rapide retombée Sud se traduit par l'existence de replis à net déversement au Sud (rive gauche de l'Aragon Subordan), tandis que le haut de cette voûte surbaissée est à grand rayon de courbure, au moins en bordure immédiate de la Zone axiale (Pic d'Anie, Table des Trois Rois, Pic d'Ansabère). Mais, si l'on s'écarte vers l'Ouest, on voit très vite cette voûte s'accidenter de multiples replis de direction Est-Ouest, donnant une sorte de structure en « tôle ondulée ». Il s'agit de plis dissymétriques, à déversement au Sud, dont les axes s'abaissent vite dans la direction de l'Ouest conformément à l'ennoyage de la Zone axiale.

Ce double dispositif tectonique, structure en plis serrés dirigés Est-Ouest et ennoyage général vers l'Ouest, commande toute la structure de la région qui s'étend depuis la limite de la Zone axiale jusqu'à la vallée de Roncal (rio Esca) et qui est limitée au Nord par la crête frontière et au Sud par la chaîne de l'Alano et de la Peña Ezcaurri. Du Nord au Sud se succèdent zones anticlinales complexes à ossature de calcaires des cañons et zones synclinales à remplissage de couches maestrichtiennes.

La première au Nord est la Sierra d'Anialarra, ou région de Larra, qui s'étend de la frontière à la vallée de Belagua. Vaste désert calcaire de haute montagne, sillonné de vallées fermées, de gouffres et de dolines, elle montre, affectant les calcaires à Lacazines et les calcaires à silex, une série de plis, recoupés de tout un réseau de fractures. Tout l'édifice calcaire s'abaisse rapidement vers l'Ouest et se termine au Nord de la plaine de Belagua après ennoyage successif de ses plis élémentaires sous une couverture de calcschistes maestrichtiens. En effet, si l'on suit le bord septentrional du massif calcaire de Larra et d'Azagorria entre le col d'Erayce et le ravin du port d'Ourdayte, en dessous du tracé de la nouvelle route au pied du Pic de Lacoura, on voit se dégager successivement de ce massif une série de barres calcaires anticlinales, il y en a cinq principales, qui, l'une après l'autre, s'enfoncent vers l'Ouest sous les calcschistes maestrichtiens remplissant les synclinaux intermédiaires. Chacune de ces barres anticlinales se présente comme un pli aigu, affectant dans son cœur des calcaires très tectonisés, comme en témoignent les déformations subies par les Lacazines abondantes. Les plis sont dissymétriques, déversés au Sud, passant au pli-faille par suppression des calcaires gréseux campaniens dans le flanc Sud. Pour certains les terminaisons périanticlinales sont nettes.

Par les deux dernières de ces barres calcaires à Lacazines qui se terminent sur la rive gauche du ravin du port d'Ourdayte en face de la venta de Juan Pita, notamment celle qui forme falaise au-dessus de la plaine de Belagua, tout l'édifice calcaire de la région de Larra s'ennoie sous sa couverture de calcschistes gris bleuté. Ceux-ci sont datés par leur microfaune. Nous y avons trouvé partout (port d'Ourdayte, col d'Erayce, venta de Arracos) des Fissurines (*Stomiosphæra sphærica* Kaufmann, *Pithonella* sp.), ainsi que des Navarelles (*N. joaquini* Ciry et Rat), Lituolidés attribués au Maestrichtien ([2]). Or ces calcschistes montent, à l'Ouest du ravin d'Ourdayte, jusqu'au contact des calcaires daniens de la Quelcta. C'est donc par ce seul complexe des calcschistes à Navarelles qu'est représenté ici le Maestrichtien jusqu'à son sommet.

Au Sud de la vallée de Belagua et du Massif calcaire de Larra les mêmes calcschistes bleus à Navarelles du Maestrichtien remplissent la zone synclinale complexe des montagnes de Paquiza Linzota et se perdent en hauteur vers l'Est au-dessus des calcaires santoniens de la Table des Trois Rois.

Mais déjà sur le revers méridional du Paquiza Linzota apparaissent sous les calcschistes maestrichtiens, enveloppés de calcaires gréseux, les calcaires à Lacazines santoniens, formant un pli en genou déversé au Sud, premier élément d'une série de plis affectant les mêmes terrains. Les axes de ces plis s'abaissent toujours vers l'Ouest; mais cet ennoyage est plus rapide pour ceux situés au Nord de la vallée de Petrechema qui s'enfoncent sous les calcschistes maestrichtiens avant d'atteindre le barranco de la cabane de Linza Maz, que pour le plus méridional d'entre eux.

Celui-ci, anticlinal aigu, rompu en pli-faille, fait affleurer les calcaires à Lacazines et à Radiolitidés en une longue barre qui court depuis le Chinebral de Gamuela pour se terminer au coude que fait la vallée au Salto del Caballo; là elle s'ennoie à son tour sous les calcschistes à Navarelles du Linza Maz.

Au Sud de ces replis multiples du barranco de Petrechema la série crétacée prend une allure plus tabulaire et la nouvelle avancée vers l'Ouest des calcaires à Lacazines santoniens et des calcaires gréseux campaniens dans la haute vallée de Petraficha en direction du refuge de Tacheras est due à l'existence, dans l'axe du thalweg, d'une cassure qui effondre le compartiment méridional.

Les calcschistes à Navarelles de la montagne Pinaré et du Quimboa bajo montent, ici encore, jusqu'à la partie supérieure du Maestrichtien, puisque leurs dernières assises, sous les calcaires daniens formant un petit placage au Nord de Zuriza, nous ont fourni *Globotruncana stuarti* de Lapp.

Par contre, au Sud de la vallée de Petraficha, au-dessus des calcschistes à Navarelles, une étroite bande de grès à Orbitoïdes (50 à 80 m) envahit le sommet du Maestrichtien sous les calcaires daniens de la chaîne de l'Alano, grès à Orbitoïdes que nous avons retrouvés dans la même situation dans le cœur de la boutonnière crétacée ouverte par le rio Veral sous la Peña Ezcaurri.

Versant français. — Au Nord du Pic d'Anie, au Nord de la Pierre-Saint-Martin les calcaires à Lacazines, surmontés de calcaires à silex, forment un vaste plan incliné qui s'enfonce doucement vers le Nord. Mais à l'Ouest du ravin d'Arphidia, du fait de l'ennoyage général vers l'Ouest souvent invoqué ici, ces mêmes calcaires n'affleurent plus que dans les profonds cañons d'Irarchar, de Cacuetta, de Saint-Laurent et d'Holçarte sous une couverture de plus en plus épaisse.

Or quelle est la constitution de cette couverture crétacée au-dessus des calcaires à silex, au-dessous des calcaires daniens et paléocènes qui la surmontent aux abords des crêtes frontières (Phista, Gastarria, Betçula, Pic d'Orhy) ? Il s'agit suivant les lieux de deux complexes distincts : soit une série faite de calcschistes gris bleuté, ou localement roses surtout à leur sommet, finement gréseux, d'aspect satiné, très comparables en somme à ceux du versant Sud; soit un véritable Flysch schisto-gréseux constitué par une alternance de lits de schistes noirs à Fucoïdes, de grès et de bancs de 10 à 50 cm de calcaires gréseux de teinte brune et de brèches à ciment calcaire.

Alors que les microfaunes de ces formations étaient encore très insuffisamment connues et conformément aux attributions retenues par Bresson sur la Feuille d'Urdos ([3]), l'un de nous (M. C.) ([4]) avait admis l'antériorité du Flysch brun schisto-gréseux par rapport au complexe calcschisteux

plus clair, attribuant le premier au Campanien, le second au Maestrichtien. Des arguments étaient fournis par le fait que c'est bien le Flysch schisto-gréseux qui surmonte directement les calcaires des cañons dans la vallée de Sainte-Engrâce, comme par l'ordre de superposition visible dans le soubassement du Pic d'Orhy où, sous le Danien, le complexe calcschisteux surmonte le Flysch schisto-gréseux du plateau d'Erroïmendy. Pour rendre compte de fréquentes superpositions en ordre inverse était invoquée une structure en écailles qui s'accordait avec des constatations de détail, comme l'allure fréquemment disharmonique du Flysch gréseux décollé au-dessus des calcaires des canons, et que la tectonique d'ensemble de la région, commandée par le déversement du massif d'Igounce vers le Sud, semblait justifier. Des observations de terrain, complétées par la découverte de microfaunes, nous amènent à des conclusions différentes.

Ces observations sont d'abord relatives à la région frontalière et plus spécialement au Pic d'Arlas. A la limite Nord de la région calcaire de Larra le Pic d'Arlas montre, grâce à sa situation dans un étroit fossé tectonique Est-Ouest, une belle succession régulière de couches, affectées de replis, mais dans l'ensemble subhorizontales, à faibles pendages au Nord, à savoir, de bas en haut, au-dessus des calcaires santoniens à *Lacazina compressa* d'Orb. :

a. Calcaires gris ou bruns, finement gréseux, lités, renfermant des silex, avec des Globigérines, des *Globotruncana* et de grands Lituolidés. Ils peuvent être rapportés au Campanien;

b. Calcschistes gris bleuté, d'aspect satiné, fournissant en abondance des Navarelles, des Fissurines (*Stomiosphæra sphærica* Kaufmann, *Pithonella* sp.) et des Foraminifères pélagiques, *Gümbelina* sp., *Globotruncana arca* Cushm. (environ 140 m). A leur partie supérieure ils admettent quelques intercalations de bancs gréseux et de schistes sombres;

c. Flysch schisto-gréseux, fait d'une alternance de lits schisteux noirs à Fucoïdes et de bancs de calcaires gréseux. Les niveaux gréseux, à ciment calcaire abondant, renferment *Lepidorbitoides socialis* Leym., *Orbitoides media* d'Arch., *O. tissoti* Schlumb., *Siderolites vidali* Douv., *Nummofallotia cretacea* Schlumb. Ce Flysch (110 m environ) forme la masse principale du pic. Il présente, à 15 m du sommet, une intercalation lenticulaire (1,50 m) de calcschistes gris à Navarelles et à Fissurines.

Les calcaires à silex (*a*) peuvent être rapportés au Campanien. La microfaune recueillie dans les calcschistes gris (*b*) indique un âge peut-être encore campanien pour leur base, mais surtout maestrichtien, notamment pour les couches à Navarelles. Quant au Flysch schisto-gréseux (*c*), sa microfaune à *L. socialis*, comme sa position au-dessus de la masse principale des calcschistes, comme enfin la présence dans ce Flysch d'une récurrence des calcschistes à Navarelles, s'accordent pour le dater du Maestrichtien, et non du Campanien comme on le pensait.

500 m à l'Ouest du Pic d'Arlas le Soum de Lèche offre une coupe qui, à des détails près, est comparable : même superposition du Flysch brun schisto-gréseux du sommet, avec deux minces intercalations de calcschistes à Navarelles, à la masse principale de ces derniers, laquelle surmonte directement les calcaires à silex.

De même, le Flysch schisto-gréseux à Fucoïdes qui forme le substratum direct (") du lambeau charrié du Pic de Lacoura (socle paléozoïque et poudingues cénomaniens) prend place dans une série régulière au-dessus des calcschistes à Navarelles et à *Globotruncana lapparenti tricarinata* Quereau du col d'Erayce et du port d'Ourdayte.

A la faveur de ces trois coupes, Arlas, Soum de Lèche, Lacoura, nous voyons donc le faciès Flysch schisto-gréseux à *L. socialis* apparaître à la partie supérieure des calcschistes à Navarelles qui sur le versant espagnol représentaient, à eux seuls, tout le Maestrichtien.

Plus au Nord, sur le versant français, le Pic de Guillers montre le faciès Flysch schisto-gréseux ayant envahi la presque totalité de la série maestrichtienne; les calcschistes gris ne se montrent plus, en effet qu'à la base de ce pic, au-dessus des calcaires à silex, en étroites intercalations dans le Flysch gréseux. Enfin dans la vallée du Gave de Sainte-Engrâce le Flysch gréseux à *L. socialis* repose directement sur les calcaires des cañons.

Conclusions : Équivalences stratigraphiques. — Il résulte donc des observations de terrain comme des indications données par les microfaunes qu'au-dessus des calcaires à silex campaniens vient une série maestrichtienne présentant deux faciès lithologiques différents, ceux-ci se remplaçant du Sud vers le Nord.

Sur le versant espagnol, depuis Zuriza et le ravin de Petraficha jusqu'à la plaine de Belagua et jusque sous le Danien de la Queleta, le Maestrichtien n'est représenté que par le faciès des calcschistes à *Globotruncana*, à Fissurines et à Navarelles. Sur la crête frontière (Pic d'Arlas, Soum de Lèche, Pic de Lacoura) le faciès Flysch schisto-gréseux à Orbitoïdes apparaît à la partie supérieure du Maestrichtien, se substituant aux couches les plus élevées des calcschistes à Navarelles. Sur le versant français enfin, le Flysch schisto-gréseux de Caquia, de Longibar, d'Erroïmendy envahit progressivement, du Sud vers le Nord et du sommet vers la base, la série maestrichtienne, remplaçant les calcschistes à Globigérines que l'on voit dans les ravins d'Irarchar et de Cacuetta diminuer d'épaisseur vers le Nord, jusqu'à disparaître sans atteindre la vallée de Sainte-Engrâce. Ce changement de faciès ne va pas sans indentations multiples et sans récurrences sporadiques de l'un ou l'autre des deux types lithologiques.

Nous pensons ainsi avoir établi que les calcschistes de teinte claire à *Globotruncana* et à Navarelles et le Flysch brun schisto-gréseux à Orbitoïdes sont des couches contemporaines. L'étude du terrain rend compte du fait qu'elles se remplacent latéralement, avec indentations des deux faciès. L'étude de leurs microfaunes respectives les attribue l'une et l'autre au Maestrichtien. C'est vraisemblablement dans la proximité des massifs d'Igounce et de Mendibelza, émergés au Crétacé supérieur et susceptibles d'alimenter une sédimentation rythmique riche en apports terrigènes,

que l'on doit chercher l'explication de la nette opposition du faciès littoral et grossièrement détritique du Flysch schisto-gréseux à Orbitoïdes du versant français et du faciès, certainement plus « loin des côtes », des calcschistes à *Globotruncana*, surtout développés sur le versant espagnol.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) R. Mirouse, P. Souquet et Y. Ternet, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 109; P. Souquet, *Ibid.*, 1964, p. 209.

(2) R. Ciry et P. Rat, *Bull. Scientifique de Bourgogne*, 13, 1951, p. 75-86.

(3) A. Bresson, *Bull. Carte géol. Fr.*, 16, n° 110, 1906, p. 107-114.

(4) M. Casteras, *Ann. Hébert et Haug*, 7, Livre Jubilaire Charles Jacob, 1949, p. 43-59.

(5) R. Echevarria Caballero et F. Garcia Salinas, *Notas y communicaciones del Instituto geológico y minero de España*, 74, 1964, p. 25-60.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

GÉOLOGIE. — *Structures comparées des schistes de Steige et des phyllades de Villé (Vosges).* Note (*) de MM. **Michel Ruhland** et **Georges Bronner**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le socle des Vosges septentrionales comprend, en dehors des terrains sédimentaires et volcaniques du Dévonien et du Dinantien, des roches schisteuses plus anciennes : les schistes de Steige et les phyllades de Villé.

Ces formations s'étendent, sur plus de 20 km, en deux bandes parallèles, orientées Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est. Elles sont célèbres depuis fort longtemps, par les travaux pétrographiques de H. Rosenbusch ([1]), E. Cohen ([2]) et J. Jung ([3]), mais le doute sur leur position stratigraphique n'a été levé que récemment par les découvertes paléontologiques [([4]), ([5]), ([6])] et les déterminations d'âge absolu ([7]). Les schistes de Steige sont ordoviciens, les phyllades de Villé resteraient, pour de nombreuses présomptions, précambriennes.

Très modifiés, ces matériaux schisteux ont gardé l'empreinte de différentes manifestations tectoniques et en sont d'excellents témoins. Aussi, malgré des conditions d'affleurements assez défavorables, ont-ils été l'objet d'une analyse structurale détaillée ([8]).

Lithologie. — Les schistes de Steige, en dehors de la zone d'influence des granites hercyniens septentrionaux où ils sont affectés par un métamorphisme de contact, se présentent comme des pélites quartzo-phylliteux de couleur lie-de-vin. Ils sont constitués par de petits lits alternants quartzeux et phylliteux. En dehors de ce faciès principal, on peut distinguer des schistes à dominante quartzeuse (Vallée de l'Andlau) et des schistes à dominante phylliteuse (Sud du Giessen).

Les phyllades de Villé sont par contre plus variées et présentent trois faciès principaux. Suivant leur position déduite de l'analyse structurale, on reconnaît à la base les faciès du « Rain des Allemands », très hétérogènes, allant des phyllades graphiteuses aux bancs de quartzites. Ils sont essentiellement développés dans la partie nord-ouest. La partie médiane est occupée par les quartzo-phyllades très typiques d'Albé, d'une remarquable homogénéité et qui ont valeur de repère. Les schistes et phyllades de la Honel à dominante phylliteuse terminent la série.

L'ensemble de ces faciès est affecté par un métamorphisme régional du type épizonal caractérisé par une recristallisation complète de la roche et une foliation métamorphique soulignant la stratification.

Structure. — Les *schistes de Steige* présentent dans l'ensemble des plis isoclinaux légèrement déversés vers le Nord. Les directions axiales en gros Est-Ouest sont constantes et accusent un léger plongement axial vers l'Ouest, excepté à proximité de zones faillées qui dérèglent localement cet édifice structural.

ESQUISSE TECTONIQUE DES SCHISTES DE STEIGE ET DES PHYLLADES DE VILLÉ

ECHELLE : 1 / 100 000

Trias
Permo-houiller
Ecailles Lalaye - Lubine
Schistes de Steige métamorphiques / non métamorphiques
Phyllades de Villé
Granite
Faille ou contact anormal

Extension des faciès des Phyllades de Villé
Type: Rain des Allemands; Albé; Honel

Schistes de Steige plans de schistosité — vertical; pend. fort (70°-80°)
Phyllades de Villé stratifications

Axes des plis
pendage axial nul
" " 0-10
" " 10-30
" " 30-60
" " 60-80

GRANITE du HOHWALD
GRANITE d'ANDLAU
BASSIN de VILLÉ
Hohwald
Andlau
L'Andlau
Bernardvillé
Reichsfeld
Ungersberg
Albé
St Martin
Villé
Le Giessen
Lalaye
Charbes
Le Honel
Climont
Le Climont
Le Rain des Allemands
L'Erreul
La Salcée
Ranrupt
Steige
Kriegersmatt
Breitenbach
Maisonsgoutte
N
0 1 2 km

Une schistosité régionale est associée aux plis; elle correspond aux plans axiaux. Généralement en position subverticale, le pendage de la schistosité diminue par contre vers le Nord près du contact granitique. Parallèlement diverses perturbations apparaissent dans les structures. En particulier, on observe des plissements et des plissotements de la schistosité, auxquels est liée une deuxième schistosité locale recoupant la première. Ces déformations complexes, accompagnées d'un métamorphisme séricitcux ([9]), se développent et s'accentuent à l'approche du granite. Le métamorphisme de contact s'installe en discordance sur ces structures mineures et les efface progressivement ([10]).

Dans les *Phyllades de Villé* les particularités lithologiques conditionnent le style des plis : plis similaires dans les schistes d'Albé, cisaillants et laminés dans le type de la Honel. Inexistante dans le type Albé, une schistosité d'ordre régional se distingue ailleurs localement, en particulier dans les zones de charnières de plis.

La disposition des signes d'axe sur la carte montre dans le secteur oriental des directions axiales est-ouest à plongement nul ou faible. Dans la partie centrale les axes s'infléchissent, ils sont orientés N 40 à 50° et plongent de 20 à 40° vers le Sud-Ouest jusqu'au niveau du Giessen. Au-delà de cette vallée le système axial remonte pour se poursuivre horizontalement avec la même direction dans le secteur occidental. Brutalement des structures sont alors recoupées de biais par les écailles de Lubine-Lalaye, chevauchantes vers le Nord. A la limite nord, près du contact des schistes de Steige, les directions axiales des phyllades de Villé sont déviées et s'orientent parallèlement à la surface de contact.

Cette surface de contact est complexe : cisaillante et chevauchante vers le Nord sur presque tout son parcours, elle est plissée et écaillée dans le Rain des Allemands, ce qui provoque l'imbrication de lambeaux de schistes de Steige dans les phyllades de Villé. Pratiquement parallèle aux schistes de Steige ce chevauchement réoriente les structures anciennes des phyllades de Villé selon la nouvelle direction, si bien que le parallélisme entre les deux séries n'est que secondaire.

Conclusions. — Les schistes de Steige et les phyllades de Villé sont depuis longtemps distingués les uns des autres par leurs caractères lithologiques et leur degré de métamorphisme. Les édifices structuraux de ces deux ensembles diffèrent aussi très nettement par leur style tectonique et leurs orientations structurales principales.

Le fait que les structures de Villé n'acquièrent que secondairement, le long de la ligne tectonique qui les sépare, la direction fondamentale est-ouest des schistes de Steige, montre également que ces deux édifices tectoniques ne sont pas contemporains, mais que celui qui caractérise les schistes de Steige est le plus récent.

Ce faisceau d'observations confirme l'interdépendance originelle des deux systèmes maintenant juxtaposés; les schistes de Villé relèvent d'une évolution tectonique, et sans doute orogénique, plus ancienne que celle des schistes de Steige, avant d'avoir été repris dans l'évolution propre à ces derniers.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) H. ROSENBUSCH, *Abhandl. Geol. Specialkarte v. Elsass-Lothr.*, 1, 1877.
(2) E. COHEN, *Abhandl. Geol. Specialkarte v. Elsass-Lothr.*, 3, 1889.
(3) J. JUNG, *Mém. Serv. Carte géol. d'Alsace et Lorraine*, 2, 1927.
(4) J. DOUBINGER et J. P. VON ELLER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 469.
(5) J. DOUBINGER et J. P. VON ELLER, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 16, 1963, p. 111-123.
(6) P. H. ROSS, *Nachrich. Akad. Wissensch. Göttingen*, Math.-Phys. Kl., 3, 1964.
(7) M. BONHOMME et G. DUNOYER DE SEGONZAC, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 15, 1962, p. 129-138.
(8) G. BRONNER, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, 1963.
(9) J. COGNÉ, G. MILLOT et C. SCHEIBLING, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 14, 1961, p. 39-58.
(10) P. FOURMARIER et M. RUHLAND, *Acad. roy. Belgique*, Mém. Sc., 34, fasc. 7, 1964.

(*Laboratoire de Géologie*
de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

TECTONIQUE. — *Sur les schistosites d'âge tertiaire de la zone axiale hercynienne des Pyrénées.* Note (*) de M. **Maurice Mattauer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis les premières observations sur la schistosité des Pyrénées faites il y a un peu plus de 10 ans par P. Fourmarier [1], seule la microtectonique des terrains hercyniens fut étudiée en détail. Ces études relativement récentes sont dues à G. Guitard [2], aux équipes hollandaises, celle de Leyde dirigée par L. U. de Sitter [3] et H. J. Zwart [4] et celle d'Utrecht par G. Rutten [5], à M. Clin [6], et enfin à D. Richter [7] pour les Pyrénées basques. Aucune étude microtectonique ne fut spécialement consacrée aux terrains secondaires qui montrent pourtant souvent des déformations aussi spectaculaires que celles des terrains hercyniens. On admettait à la suite de tous ces travaux que les schistosités de la zone axiale étaient d'âge hercynien [4], la schistosité d'âge tertiaire n'affectant qu'exceptionnellement le matériel hercynien et seulement sur la bordure Sud de la zone axiale [5]. A l'aide de quelques exemples, nous voudrions montrer que *les schistosités d'âge tertiaire sont au contraire très fréquentes dans l'ensemble de la zone axiale et qu'elles y sont l'indice de déformations tertiaires importantes jusqu'à présent négligées ou minimisées.*

1. *Transversale du Pic du Midi d'Ossau.* — *a.* Dans la partie Nord de la zone axiale apparaissent des terrains secondaires, essentiellement crétacés, très tectonisés, qui, dans la région des Eaux-Chaudes, ont permis de mettre en évidence d'importants chevauchements vers le Sud [8], lesquels ont d'ailleurs parfois été plissés et renversés lors d'une phase postérieure.

Le Crétacé, et en particulier le Crétacé transgressif sur le Paléozoïque, est souvent affecté par une très nette schistosité subhorizontale de direction Est-Ouest correspondant au plan axial de plis isoclinaux de toutes tailles. Des minéraux néoformés (micas jaunes) se trouvent parfois dans ces plans de schistosité. Lorsqu'on peut observer le contact de base du Crétacé, par exemple au Sud de Gourette, on constate que la schistosité du Crétacé passe dans le Primaire sous-jacent. *Ici les terrains hercyniens sont donc affectés par une schistosité tertiaire.* Comme, par suite de l'importante discordance du Crétacé sur son substratum, la direction des bancs paléozoïques est bien différente de celle du Crétacé, l'intersection schistosité stratification donne des linéations plus ou moins redressées dont l'allure de détail dépend évidemment des caractéristiques des plis hercyniens. Notons que, dans le Crétacé, la schistosité Est-Ouest est souvent intensément replissée autour d'axes Nord-Sud parallèles à une nette linéation. Comme celle-ci a de plus été redressée et même parfois renversée, trois phases tertiaires ont donc affecté ici le Crétacé ainsi qu'évidemment son substratum hercynien.

b. Sur la bordure Sud de la zone axiale, et en particulier entre la vallée du Gallego et celle du Rio Aragon Subordan, on peut facilement constater que les très belles schistosités de direction proche d'Est-Ouest qui affectent le flysch lutétien supérieur passent dans le Crétacé sous-jacent, puis dans le Permien et enfin jusque dans le Paléozoïque où elle est de plus incontestablement liée à des plis de toutes dimensions; ceux-ci sont souvent complexes car les plis tertiaires Est-Ouest ont affecté du matériel qui avait été plissé à l'hercynien suivant des directions en général Nord-Ouest-Sud-Est.

Il arrive ainsi, comme E. J. Schwarz et H. Wensick ([5]) l'avaient déjà localement signalé, que la schistosité la plus visible dans les terrains hercyniens soit d'âge tertiaire et que, par conséquent, le matériel hercynien ait été intensément replissé lors des mouvements pyrénéens.

c. Entre les deux régions précédentes, la zone axiale ne montre plus d'affleurements secondaires ou tertiaires et il paraissait à première vue impossible de prouver l'âge hercynien ou pyrénéen des schistosités qu'on y observe. Mais fort heureusement un moyen indirect permit de lever l'indétermination. Là le paléozoïque est en effet sillonné par des filons d'andésites qu'on sait, depuis les études de J. de Lapparent ([6]) et de R. Mirouse ([8]), se rattacher au volcan permien du Pic du Midi d'Ossau. Or on constate que ces filons sont affectés par une intense schistosité qui correspond à la schistosité générale de direction Est-Ouest affectant tout le Dévono-Carbonifère de la région et qui est parallèle au plan axial de nombreux replis qui l'affectent. Donc là encore la schistosité et par là les structures les plus évidentes qu'on observe dans le matériel hercynien sont pyrénéennes.

2. *Transversale du Gave de Pau*. — Entre Pierrefitte, Cauterets et Luz, les terrains hercyniens montrent presque partout une très belle et très intense schistosité qui correspond au plan axial des structures majeures désormais bien connues [([8]), ([10])]. Or cette schistosité affecte toujours les nombreux filons de labradorite ou de microgranite qui, dans cette région, accompagnent les massifs granitiques de Cauterets et du Néouvielle; quand on sait que, comme le montre la carte ([11]), les granites sont nettement post-tectoniques il ne reste que deux solutions : ou une réplique hercynienne extrêmement intense a succédé à la mise en place des granites ou cette tectonique est d'âge tertiaire. Cette dernière solution paraît d'autant plus probable que les filons de microgranite de la transversale de la vallée d'Ossau qui sont, eux, inconstestablement affectés par une schistosité tertiaire, ont exactement le même faciès que ceux de cette nouvelle transversale.

3. *Transversale de la Garonne*. — La microtectonique des terrains hercyniens a été étudiée ici en extrême détail par les géologues de Leyde

et, en particulier, par H. J. Zwart et D. Boschma [(4), (12)]. Ils ont mis en évidence plusieurs phases tectoniques hercyniennes ayant chacune ses caractéristiques et en particulier sa schistosité. Le problème des rapports entre la tectonique hercynienne et pyrénéenne ne fut cependant pas abordé. Or un rapide examen montre clairement qu'il existe dans les terrains permiens des bordures Nord et Sud de la zone axiale (région de Saint-Béat et vallée du Noguera Ribagorzana) une schistosité pyrénéenne qui passe dans les terrains hercyniens sous-jacents. Cette disposition n'est, de plus, pas localisée aux bordures de la zone axiale, mais se retrouve dans sa partie centrale. En effet, un petit affleurement de Permien a récemment été découvert à 10 km à l'Est de Viella (13) et il montre une très nette schistosité subverticale; comme on retrouve la même schistosité dans le Paléozoïque environnant, il se trouve prouvé que dans le cœur même de la zone axiale il existe une schistosité pyrénéenne. Or on constate que cette même schistosité se retrouve dans une grande partie de la zone axiale en correspondant exactement, par sa direction proche d'Est-Ouest, par son pendage et par son allure générale, à la phase 4 de l'École hollandaise. Comme celle-ci a bien montré que cette phase 4 est très fréquente dans la zone axiale, il faut sans doute en conclure que cette zone axiale a été fortement affectée par la tectonique tertiaire. Ainsi, plutôt que de supposer que la granitisation est contemporaine d'une phase tectonique, on peut facilement considérer que la schistosité qui affecte les dykes accompagnant les granites est d'âge tertiaire et que cette tectonique pyrénéenne est faible ou s'est faite sans schistosité lorsque les dykes ne sont pas affectés.

Dès lors qu'une partie de la tectonique hercynienne devient tertiaire on peut évidemment se demander jusqu'où il faut aller dans cette voie, surtout quand on songe que cette tectonique tertiaire se résoud elle-même en deux ou trois phases au minimum et que la schistosité tertiaire subverticale précitée se superpose parfois sur le versant Sud à une schistosité antérieure beaucoup plus plate (14). On peut en particulier se demander si certains plis à plans axiaux verticaux de la suprastructure, attribués jusqu'alors aux effets de la première phase hercynienne, ne pourraient être pyrénéens.

Conclusions. — La présence de schistosités d'âge tertiaire au sein de la zone axiale hercynienne est désormais bien établie. De nombreuses études de détail sont évidemment nécessaires pour mettre en évidence le style exact des déformations qui ont accompagné ces schistosités. Il n'en reste pas moins acquis dès à présent que le matériel hercynien a pu être intensément remis en mouvement au Tertiaire et de façon souple. On rejoint là une conclusion à laquelle était arrivé R. Mirouse (8) qui sans même utiliser la microtectonique a pu montrer que, dans certaines zones de la partie occidentale de la zone primaire axiale, le matériel hercynien a réagi

à la tectonique tertiaire de façon relativement souple en ne se comportant pas à la manière d'un socle rigide.

L'étude de la tectonique tertiaire de la zone axiale hercynienne faite à l'aide de la microtectonique, permettra non seulement de mieux connaître la tectonique tertiaire des Pyrénées, mais évidemment aussi de mettre en évidence les caractères de la tectonique hercynienne vraie et ce n'est, bien sûr, que lorsque la tectonique et la microtectonique tertiaire auront été étudiées en détail dans l'ensemble des Pyrénées que la tectonique hercynienne de cette chaîne pourra efficacement être reconstituée.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) P. FOURMARIER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 543-552.
(2) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 862-887; *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 297-298.
(3) L. U. DE SITTER et H. J. ZWART, *Leidse Geol. Meded.*, 27, 1962, p. 191-236.
(4) H. J. ZWART, *Geolog. Rundschau*, 1, n° 53, 1964, p. 170-205.
(5) G. J. VAN DER LINGEN, *Estudios Geologicos*, 16, 1960, p. 205-242; E. J. SCHWARZ, *Ibid.*, 18, 1962, p. 193-240; H. WENSICK, *Ibid.*, 18, 1962, p. 1-74.
(6) M. CLIN, *Thèse Sc.*, Nancy, 1959, 324 pages; *Soc. Lin. Bordeaux*, 99, 1962, p. 1-12.
(7) D. RICHTER, *Geol. Mitt. Dtsch*, 3, n° 2, 1962, p. 185-196.
(8) R. MIROUSE, *Thèse Sc.*, Toulouse, 1962, 672 pages, 16 planches, 1 carte.
(9) J. DE LAPPARENT, *Bull. Soc. franç. Min.*, 34, 1911, p. 270-317.
(10) A. NICOLAI, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(11) *Carte Géologique* 1/80 000 *Luz*, 2e éd., 1949.
(12) D. BOSCHMA, *Leidse Geol. Meded.*, 28, 1963, p. 103-176.
(13) W. F. KLEINSMIDE, *Leidse Geol. Meded.*, 25, 1960, p. 129-245.
(14) M. SEGURET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2895.

(*Géologie structurale,*
Faculté des Sciences de Montpellier.)

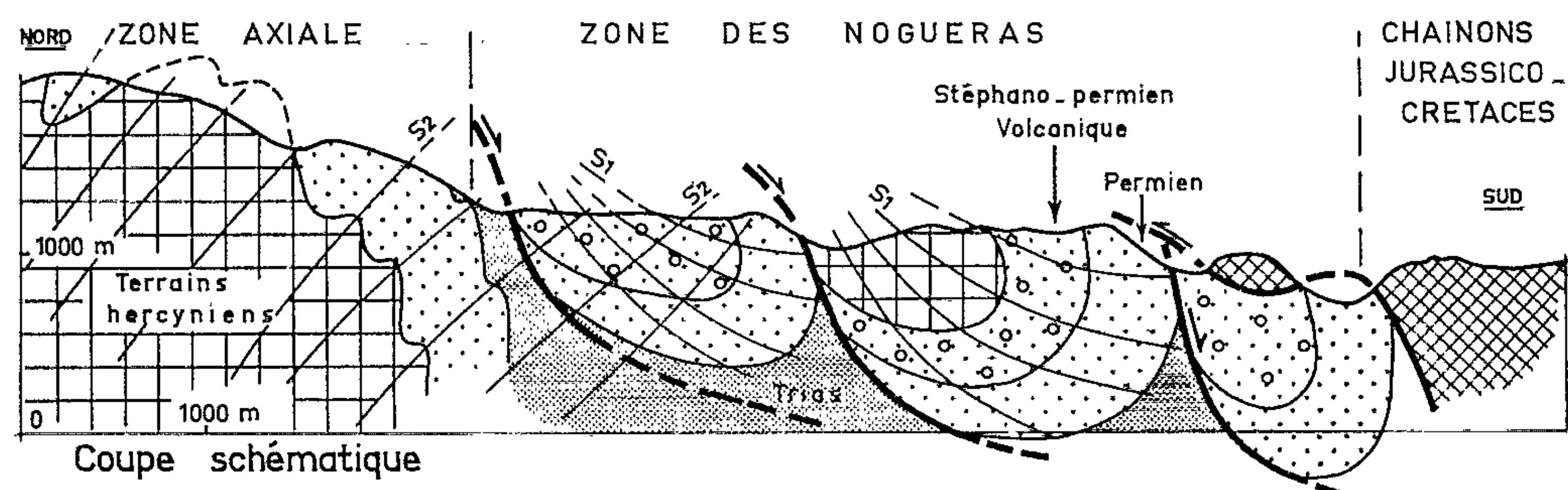
TECTONIQUE. — *Sur le style en têtes plongeantes des structures pyrénéennes de la zone des Nogueras (versant Sud des Pyrénées centrales).* Note (*) de M. **Michel Seguret**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Entre la zone axiale hercynienne et les chaînons jurassico-crétacés du versant Sud des Pyrénées, on rencontre, entre le Rio Esera et le Segre, une zone d'intenses accidents tectoniques pyrénéens affectant du Dévono-Carbonifère, du Permien et du Trias. Cette zone a attiré l'attention des géologues depuis fort longtemps. M. Dalloni (1) y décrivit une grande nappe venue du Nord. Ch. Jacob et P. Fallot (2) admirent cette nappe mais l'interprétèrent comme un « contre charriage » dû à l'avancée vers le Nord de leur « nappe du Montsech ». A partir de 1926, Ch. Jacob, P. Fallot, G. Astre, R. Ciry [(3), (4)] cessent de croire à l'existence de nappes dans les Pyrénées et notamment dans la zone des Nogueras. Ils enracinent le massif le plus important de cette zone en admettant un déversement vers le Nord, et expliquent les complications de la région par des « contre-poussées ». M. Dalloni (5) par contre, continue à admettre certains charriages. Puis P. Misch (6), à la suite de l'excellent travail qu'il effectue dans cette zone, dont il donne une très bonne carte au 1/250 000, admet des déversements aussi bien vers le Nord que vers le Sud ayant donné des plis en éventail localement coupés de leurs racines. Ch. Jacob (7) signale qu'il est arrivé aux mêmes conclusions. Par la suite les géologues espagnols N. Llopis Llado (8), A. Almela et J. M. Rios (9) reprennent les conclusions de P. Misch alors que L. U. de Sitter voit dans la zone des Nogueras de l'autochtone équivalent des massifs nord-pyrénéens [(10), (11)]. On était donc en présence de massifs bien diversement interprétés. C'est pour essayer de résoudre ce problème structural que nous avons entrepris avec l'appui de la « Comision Nacional de Geologia » de Madrid une révision cartographique et une étude microtectonique de toute cette zone.

Nous *avons pu montrer que tous les massifs en question étaient charriés, qu'ils l'étaient du Nord au Sud, et qu'ils avaient acquis, par la suite de mouvements postérieurs à leur mise en place, une allure en têtes plongeantes.* En effet :

1. *Il existe des séries charriées* : le massif de Gotarta Malpas au Nord-Est de Pont de Suert nous en offre un bel exemple. On y rencontre au-dessus d'un épais Trias une série renversée, parfois à pendages faibles, montrant de bas en haut : du Permien schisto-gréseux, un complexe volcano-sédimentaire permo-stéphanien, enfin du Dévonien schisto-calcaire. Si ce dernier est plus tectonisé que le Permien sous-jacent et si la direction des bancs y est différente, c'est en raison de la discordance, ici renversée, du Permien sur des plis hercyniens. Le contact entre cette série renversée et le Trias sous-jacent ne s'écarte jamais beaucoup de l'horizontale; vers

le Nord il coupe en biseau les bancs de Permien de sorte que le Dévonien repose alors directement sur du Trias. Localement d'autres lambeaux charriés, formés surtout de Permien, sont coincés à la base de cette unité (Nord et Est de Malpas) ou reposent sur elle (Est de Pont de Suert). Cartographiquement la seule allure de ce contact anormal démontre la nature charriée de tout le massif qui s'étend sur 7 km depuis le Nord de Gotarta jusqu'à l'Est de Masivert où l'on rencontre au-dessus du Trias, un faux synclinal de Permien. Nous avons donc là une vaste unité dévono-permienne flottant sur le Trias. La même disposition se retrouve avec des variantes aussi bien vers l'Ouest où elle s'étend sur une vingtaine de kilomètres (Las Paules, Sierra d'Escané) que vers l'Est. Là on finit cependant par être en présence d'un vaste massif (ordovicien, dévonien, carbonifère



et permien) qui s'étend depuis le Segre jusqu'au Flamisell, c'est-à-dire environ sur 30 km, et qui paraît, à première vue, s'enraciner au Sud. Mais on remarque que dans la vallée de Flamisell la terminaison Ouest de ce massif correspond à un faux synclinal formé de Permien ayant en son cœur du Gothlando-Dévonien. A sa terminaison orientale enfin le Dévonien repose sur le Trias. Il faut donc admettre que tout ce massif flotte sur le Trias.

2. *L'allure de détail des séries charriées ne s'accorde qu'avec l'hypothèse tête plongeante.* — Les faux synclinaux qu'on rencontre présentent toujours une nette dissymétrie, avec des pendages forts uniquement sur les flancs Sud où les couches verticales passent fréquemment vers le haut à des couches en position normale. Ainsi se dessinent des charnières anticlinales frontales correspondant à des structures déversées du Nord au Sud. Souvent le plan axial de ces plis est notablement incliné vers le Sud de sorte qu'on a alors « têtes plongeantes ». Celles-ci appartiennent à des plis à flanc inverse laminé puisque le Dévonien repose toujours directement sur le Trias dans la partie Nord des unités.

3. *La schistosité visible dans ces faux synclinaux ne s'accorde qu'avec une origine Nord.* — L'observation des schistosités et des critères de polarité dans les terrains permiens montre que dans les séries subverticales du front des têtes plongeantes ayant la base au Nord, la schistosité est

proche de l'horizontale. Dans les séries à l'envers plongeant au Nord la schistosité plonge faiblement au Sud (Sud de Gotarta). Dans les séries à l'envers plongeant au Sud, la schistosité a, elle aussi, un plongement Sud qui est alors un peu plus fort que celui de la stratification (entre Las Paules et Bissaurri). Il est facile de constater que cette disposition ne s'accorde qu'avec un déversement du Nord vers le Sud et confirme l'hypothèse têtes plongeantes. La phase tangentielle responsable de cette schistosité est rarement accompagnée de microplissement. On en rencontre cependant dans le Permo-Trias autochtone de la vallée de Ribagorzana.

4. *Ces unités ont été replissées lors d'une deuxième phase dont les effets sont bien visibles dans la zone axiale.* — Le Permo-Trias autochtone de la bordure Sud de la zone axiale qui se trouve au Nord des nappes précitées est, notamment entre l'Esera et la Ribagorzana, intensément plissé. Ces plis, à plan axial plongeant assez fortement vers le Nord, sont généralement accompagnés d'une schistosité. Il est évident que ces plis et la schistosité qui leur est liée correspondent à une phase tectonique postérieure à la mise en place des unités charriées évoquées ci-dessus. En effet, les contacts anormaux de base ont toujours, au Nord, un pendage analogue à celui du Permien autochtone; ils ont donc été plissés au même titre. La schistosité de cette deuxième phase passe dans la zone axiale où elle est du reste particulièrement développée et parfois dans les unités charriées où l'on arrive à observer deux schistosités. C'est évidemment cette deuxième phase qui explique la présence de têtes plongeantes correspondant à des plis à plan axial subvertical.

L'*origine de ces nappes* et par là l'importance des déplacements subis ne peut être connue avec exactitude. Leur patrie se situe en effet dans un niveau de la zone axiale actuellement érodé. Si le déplacement peut, quelquefois, être faible (de l'ordre du kilomètre) il atteint ailleurs un minimum de 6 km. Comme l'avaient remarqué nos prédécesseurs [(3), (6)] le Jurassico-Crétacé Sud-Pyrénéen repose sur ce matériel charrié. On pourrait donc être tenté de charrier d'autant la couverture secondaire. Nous pensons cependant qu'il n'en est rien. En effet, il peut être prouvé qu'en différents points le Jurassico-Crétacé recouvre ces unités parce qu'il est chevauchant du Sud vers le Nord. De tels chevauchements Sud-Nord bien connus à l'Est du Segre (12) sont nets par exemple à l'Ouest de Pont de Suert où deux klippes jurassiques reposent sur les têtes plongeantes stéphano-permiennes redressées. Aux chevauchements vers le Sud, s'opposent ici donc des chevauchements vers le Nord. L'étude tectonique et microtectonique du Jurassico-Crétacé permettra sans doute de préciser la chronologie de toutes ces phases qui se révèlent déjà être en nombre supérieur à 3 et qui, dans la zone axiale, vont superposer leurs effets à ceux de la tectonique hercynienne.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) M. Dalloni, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 19, 1910, 444 pages; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 13, 1913, p. 243-263.

(2) Ch. Jacob et P. Fallot, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1222.

(3) Ch. Jacob, P. Fallot, G. Astre et R. Ciry, *C. R. XIVe Congr. Géol. intern.*, Madrid, 1926, 2e fasc., p. 335-411.

(4) Ch. Jacob, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 56, II, 1927, p. 289-298; *Centenaire Soc. géol. Fr.*, Livre Jubilaire, II, 1930, p. 389-410.

(5) M. Dalloni, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 26, fasc. III, 1930, 270 pages.

(6) P. Misch, *Beit. Geol. Westl. Mediter.*, no 13, Berlin, 1934 et *Trad. Notas Com. Inst. Geol. Min. Espana*, no 14, 1945, p. 7-180.

(7) Ch. Jacob, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, no 6, 1935, p. 78-80.

(8) N. Llopis Llado, *Notas Com. Inst. Geol. Min. Espana*, no 14, 1945, p. 199-228.

(9) A. Almela, J. M. Rios, *Expl. Mapa Geol. Prov. Lerida*, 1947, 193 pages.

(10) L. U. de Sitter, *Geol. Rund.*, Bd. 45, H. 2, 1956, p. 214-233.

(11) L. U. de Sitter, H. J. Zwart, *Leidse Geol. Meded.*, D. 26, 1962, p. 1-50.

(12) B. Guerin-Desjardins et M. Latreille, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 16, no 9, 1961, p. 922-940.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

BIOLOGIE. — *Le rôle des acides désoxyribonucléiques (DNA) dans la synthèse des protéines chloroplastiques chez* Acetabularia. Note (*) de MM. **Jean Brachet** et **André Goffeau**, présentée par M. Robert Courrier.

Il semble bien que le DNA des chloroplastes d'*Acetabularia* contrôle la synthèse des protéines chloroplastiques; ce contrôle paraît identique à celui que le DNA nucléaire exerce sur la synthèse des protéines cytoplasmiques.

On sait, depuis les travaux de Hämmerling ([1]), que des fragments de l'algue unicellulaire *Acetabularia mediterranea* sont capables de régénérer un « chapeau » normal en l'absence du noyau. Ces fragments anucléés sont également capables de synthétiser des protéines et même des enzymes spécifiques [Brachet et Chantrenne ([2])]. Des expériences récentes, où les effets de l'actinomycine D sur la régénération de fragments nucléés et anucléés d'*Acetabularia* ont été étudiés [Brachet, Denis et de Vitry ([3]); de Vitry ([4])], ont conduit à l'idée qu'un acide ribonucléique (RNA) messager, produit par le noyau, serait responsable de l'*initiation* des chapeaux dans les fragments anucléés. Mais la *croissance* ultérieure de ces chapeaux, qui est inhibée par l'actinomycine D, paraît être contrôlée par les chloroplastes.

On sait que ceux-ci jouissent d'une grande autonomie vis-à-vis du noyau et qu'ils peuvent même se multiplier dans les fragments anucléés d'*Acetabularia* [Shephard ([5])]. Cette autonomie pourrait être liée à la présence d'acides désoxyribonucléiques (DNA) dans les chloroplastes d'*Acetabularia* [Baltus et Brachet ([6]); Gibor et Izawa ([7])]. Le présent travail a eu pour but de rechercher si les chloroplastes isolés à partir de fragments anucléés d'*Acetabularia* sont capables de synthétiser des protéines et du RNA; les effets de l'actinomycine D, dont on sait qu'elle se combine au DNA chloroplastique chez *Acetabularia* [de Vitry ([8])], ont été également étudiés dans le cas de la synthèse des protéines.

Les chloroplastes ont été isolés à partir de *fragments anucléés* d'*Acetabularia*. Le broyage des algues, ainsi que le lavage des chloroplastes et leur mise en suspension, ont été effectués dans un mélange à base de mannitol (0,4 M) tamponné au phosphate (pH 6,9) et additionné de $MgCl_2$ (0,02 M). Une fraction très pure de chloroplastes a pu être obtenue par centrifugation différentielle de cet homogénat.

Les incorporations ont été effectuées à 25°C et à l'air. Un mélange d'acides aminés ^{14}C (1 μCi/0,005 mg) était ajouté à 1 ml du milieu indiqué ci-dessus; il contenait des chloroplastes isolés, dont la teneur en chlorophylle était de l'ordre de 20 μg. Après 1 h d'incubation, l'incorporation des acides aminés était mesurée selon la technique de Mans et Novelli ([9]).

Pour l'étude de l'incorporation d'ATP ^{14}C dans le RNA des chloroplastes, les conditions expérimentales étaient légèrement différentes. Les chloroplastes n'ont pas été lavés; le milieu de broyage et de suspension finale contenait du tampon Tris-HCl (pH 7,4) au lieu de phosphate et du mercaptoéthanol (0,006 M). Le milieu réactionnel était le suivant (en micromoles par millilitre) : $MnCl_2$, 0,5; mercaptoéthanol,6; spermine, 5; phosphoénolpyruvate, 7,5; pyruvate kinase, 0,02 mg; mannitol, 400; $MgCl_2$, 5; Tris-HCl pH 7,4, 50; ATP ^{14}C, 0,08 (soit 0,27 μCi); GTP, UTP, CTP, 0,08. Il contenait des chloroplastes d'*Acetabularia* représentant environ 70 μg de chlorophylle. Après 8 mn d'incubation, l'incoporation d'ATP ^{14}C était mesurée selon la technique de Mans et Novelli ([8]).

Comme le montre le tableau I, les chloroplastes isolés à partir de fragments anucléés d'*Acetabularia* incorporent fortement les acides aminés radioactifs. Des contrôles bactériologiques ont montré que la contamination bactérienne des suspensions de chloroplastes était négligeable. En outre, nous avons constaté que la streptomycine (50 μg/ml) inhibe de 70 % l'incorporation des acides aminés dans les bactéries isolées à partir d'algues

TABLEAU I.

*Incorporation d'acides aminés par des chloroplastes isolés à partir de fragments anucléés d'*Acetabularia. *Influence de divers inhibiteurs.*

Expérience.		Inhibiteurs.	Coups par minute par milligramme de chlorophylle et par heure d'incubation.	
A............	Témoins		775 000	(100 %)
	Streptomycine	(167 μg/ml)	595 000	(77)
	Actinomycine D	(83 »)	109 000	(14)
	Actinomycine D	(167 »)	0	(0)
B............	Témoins		575 000	(100 %)
	Pénicilline G	(50 μg/ml)	590 000	(102)
	Streptomycine	(50 »)	575 000	(100)
	Actinomycine D	(5 »)	460 000	(80)
	Actinomycine D	(50 »)	310 000	(54)
	Puromycine	(50 »)	255 000	(44)
	Chloramphénicol	(50 »)	300 000	(52)
C............	Témoins		690 000	(100 %)
	Actinomycine D	(50 μg/ml)	134 000	(19)
	Puromycine	(50 »)	375 000	(54)
	Chloramphénicol	(160 »)	320 000	(46)

Conditions expérimentales :

Expérience A : Algues anucléées depuis 11 jours; Durée d'incubation : 30 mn; Préincubation : 13 mn; 20 μg de chorophylle dans le mélange réactionnel.

Expérience B : Algues anucléées depuis 2 jours; Durée d'incubation : 1 h; Pas de préincubation; 21 μg de chlorophylle dans le mélange réactionnel.

Expérience C : Algues anucléées depuis 2 jours; Durée d'incubation : 1 h; Préincubation : 30 mn. 63 μg de chlorophylle dans le mélange réactionnel.

non stériles; à cette concentration, la streptomycine n'exerce aucune inhibition sur l'incorporation d'acides aminés dans les chloroplastes isolés.

L'analyse chromatographique d'un hydrolysat de chloroplastes qui avaient incorporé *in vitro* des acides aminés marqués a démontré que l'incorporation s'est bien réellement produite dans les *protéines* chloroplastiques.

L'incorporation d'acides aminés par les chloroplastes isolés à partir de fragments anucléés d'*Acetabularia* est sensible à la puromycine et au chloramphénicol (tableau I) : les mécanismes mis en jeu présentent donc des points communs avec les synthèses protéiques au niveau des ribosomes cytoplasmiques. Cette incorporation est fortement inhibée (50 à 100 %) par l'addition d'*actinomycine* D (50-167 μg) au milieu réactionnel (tableau I). Cette constatation rend très probable une intervention du DNA chloroplastique dans la synthèse des protéines des chloroplastes.

Enfin, il semble que certains acides aminés, tels que la leucine, l'isoleucine, l'arginine, la valine et la phénylalanine soient mieux incorporés que d'autres dans les protéines chloroplastiques. Ce fait, joint à l'action des inhibiteurs (puromycine et actinomycine D notamment), indique que nous avons obtenu, selon toute vraisemblance, une *synthèse vraie de protéines*, dirigée par le DNA chloroplastique.

L'action inhibitrice de l'actinomycine D sur les synthèses protéiques dans les chloroplastes isolés fait penser que ces derniers doivent posséder une *RNA polymérase* dont l'amorceur serait le DNA chloroplastique.

Nous avons effectivement observé que, en présence des trois autres ribonucléosides triphosphate (GTP, CTP, UTP), les chloroplastes isolés d'*Acetabularia* sont capables d'incorporer de l'ATP ^{14}C dans une fraction acido-insoluble. L'importance de l'incorporation est assez variable; mais nous avons pu observer, à une dizaine de reprises, une incorporation de l'ordre de 10 μmoles d'ATP par milligramme de chlorophylle en 8 mn. Ces résultats concordent avec ceux de Kirk [10], qui a travaillé sur des chloroplastes de *Vicia faba*.

Tout récemment, Schweiger et Berger [11] ont publié les résultats d'expériences assez semblables aux nôtres : étudiant l'incorporation d'uracile ^{14}C, ils concluent, comme nous, que les chloroplastes isolés d'*Acetabularia* sont capables de synthétiser du RNA. Cette synthèse est inhibée par l'actinomycine D et par la désoxyribonucléase : elle dépend donc du DNA chloroplastique endogène.

En conclusion, le DNA des chloroplastes isolés d'*Acetabularia* contrôle la synthèse des protéines chloroplastiques; ce contrôle s'exerce, selon toute vraisemblance, par l'intermédiaire d'un RNA messager, qui serait synthétisé au contact du DNA chloroplastique par une RNA polymérase.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. Hämmerling, *Arch. Entwicklungsmech. Organ.*, 131, 1934, p. 1.

([2]) J. Brachet et H. Chantrenne, *Arch. intern. Physiol.*, 61, 1953, p. 248.
([3]) J. Brachet, H. Denis et F. de Vitry, *Devel. Biol.*, 9, 1964, p. 398.
([4]) F. de Vitry, *Devel. Biol.*, 9, 1964, p. 484.
([5]) D. Shephard, *Exptl. Cell. Res.* (sous presse).
([6]) E. Baltus et J. Brachet, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 490.
([7]) A. Gibor et M. Izawa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 1164.
([8]) F. de Vitry, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4829.
([9]) R. S. Mans et D. Novelli, *Arch. Biochim. Biophys.*, 94, 1961, p. 48.
([10]) J. T. Kirk, *Bull. Biol. Res. Comm.*, 14, 1964, p. 393.
([11]) H. G. Schweiger et S. Berger, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 533.

(Laboratoire de Morphologie animale,
Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles.)

ALGOLOGIE. — *Sur l'hétéroblastie et le cycle de deux* Ascocyclus *de la région de Roscoff.* Note (*) de Mme **Susan Loiseaux**, présentée par M. Roger Heim.

Deux *Ascocyclus* de la région de Roscoff présentent en culture des aspects très différents. Tous deux, par hétéroblastie, produisent deux types de plantes, l'un discoïde, l'autre ectocarpoïde. Ces deux types sont assez proches l'un de l'autre chez l'*A. Magnusii* et se reproduisent mutuellement sans apparition d'un cycle sexué, tandis que chez l'*A. sphærophorus*, les deux types de plantes sont très distincts et il y a formation de sporocystes uniloculaires et un cycle sexué.

Deux *Ascocyclus* fréquents à Roscoff : *Ascocyclus Magnusii* Sauvageau (1) et *Ascocyclus sphærophorus* Sauvageau (2) ont été obtenus en culture unialgale et étudiés en goutte pendante. Dans la nature, ils se reproduisent uniquement par des sporocystes pluriloculaires, les sporocystes uniloculaires ont été vus une fois chez l'*Ascocyclus Magnusii* seulement (3). Les zoïdes issus des sporocystes pluriloculaires unisériés chez l'*Ascocyclus Magnusii* et plurisériés chez l'*Ascocyclus sphærophorus* mesurent de 8 à 10, 12 μ de long et 4 à 6 μ de large. Ils contiennent un plaste bilobé ou deux plastes discoïdes, généralement un seul stigma et germent toujours sans copulation. Chez l'*Ascocyclus Magnusii* il n'est pas rare que les plantes âgées libèrent des zoïdes à deux ou plusieurs stigmas ne provenant en aucun cas d'une copulation, contrairement à ce que Sauvageau avait pensé (4). Les zoïdes germent en présentant dès la fixation une hétéroblastie nette. Elle est constante chez l'*Ascocyclus Magnusii* [(4), (5)], moins constante en culture chez l'*Ascocyclus sphærophorus*, mais beaucoup plus marquée.

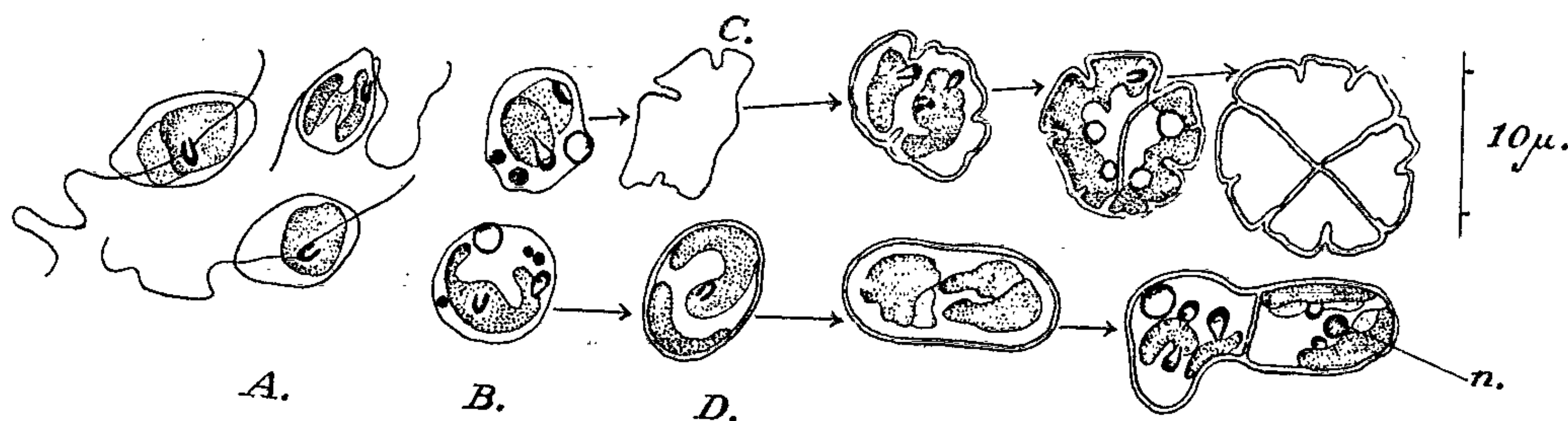


Fig. 1. — Fixation et germination hétéroblastique de zoïdes issus de sporocystes pluriloculaires d'*Ascocyclus sphærophorus*. A, zoïdes en mouvement; B, zoïdes fixés amœboïdes; C, formation d'une plante discoïde; D, formation d'une plante ectocarpoïde.

L'*Ascocyclus Magnusii* offre des zoïdes qui se développent, soit en plantes discoïdes, tout à fait semblables à la plante mère et fertiles, soit en plantes ectocarpoïdes, petites et touffues, portant quelques poils endogènes, de rares ascocystes et de nombreux sporocystes pluriloculaires unisériés semblables à ceux des plantes discoïdes. Il ne s'est jamais formé

de sporocystes uniloculaires sur ces plantes. Les zoïdes libérés sont semblables à ceux produits par les plantes discoïdes et donnent par nouvelle hétéroblastie les deux sortes de plantes. Les plantes discoïdes, comme les plantes ectocarpoïdes, ont environ 36 chromosomes et appartiennent donc bien à la même phase nucléaire. Chez cette espèce, il se développe fréquemment des plantes intermédiaires formées par des filaments ramifiés adhérant au substrat par des disques de fixation. Le pourcentage de plantes filamenteuses formées ne dépend ni des conditions de lumière ou de température, ni de la place disponible.

Chez l'*Ascocyclus sphærophorus*, les zoïdes se développent généralement en filaments ectocarpoïdes de grande taille, ou plus rarement en culture, en plantes discoïdes semblables à la plante mère et fertiles. Les filaments

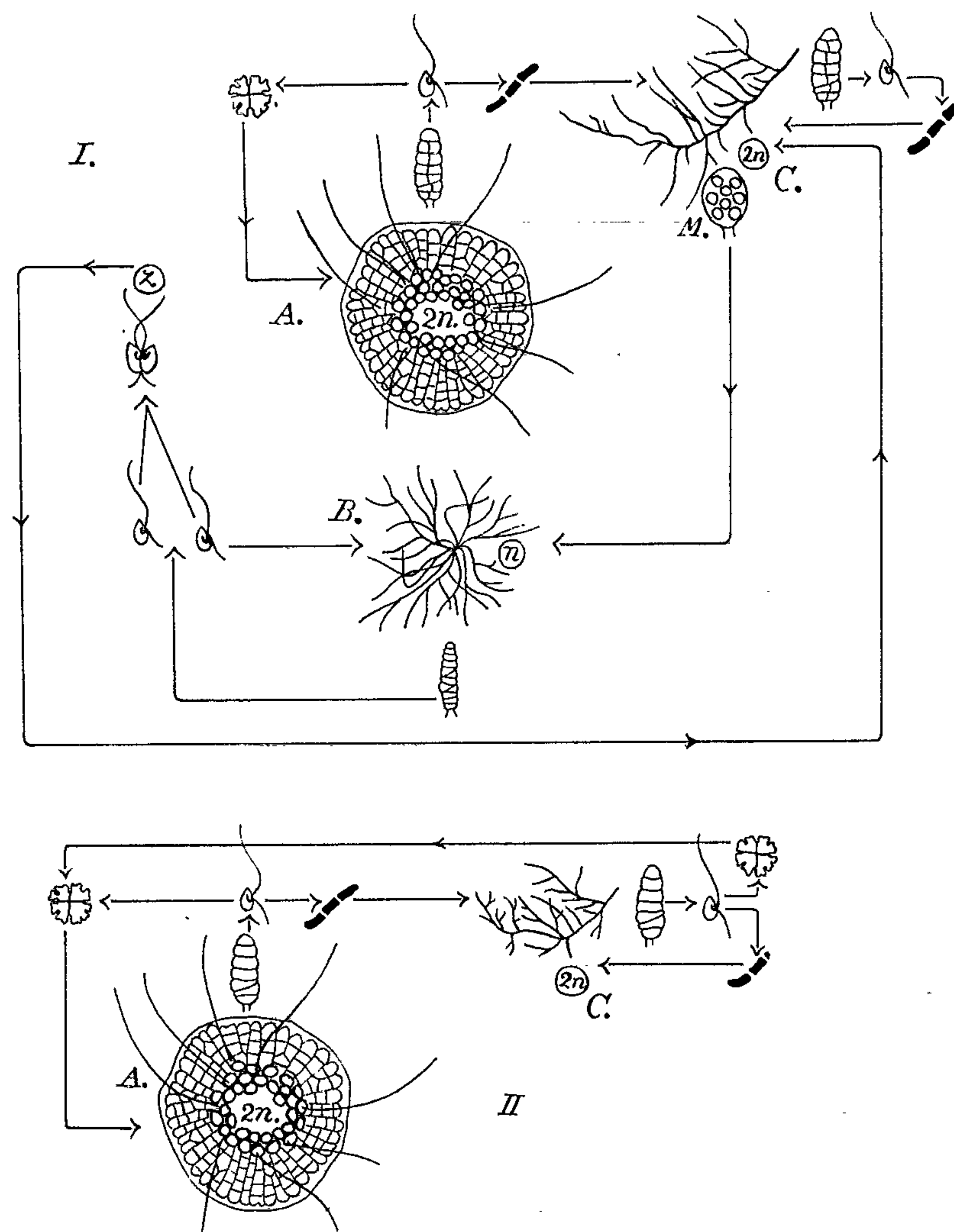


Fig. 2. — Cycles obtenus : I chez *Ascocyclus Magnusii*, II chez *Ascocyclus sphærophorus*.
A, plante discoïde diploïde; B, plante ectocarpoïde haploïde;
C, plante ectocarpoïde diploïde; M. méiose; z, zygote.

ectocarpoïdes portent des poils endogènes, de nombreux sporocystes uniloculaires, inconnus jusqu'alors chez cette espèce, et après déhiscence de ceux-ci, des ascocystes et de nombreux sporocystes pluriloculaires plurisériés. Les sporocystes pluriloculaires assurent la reproduction directe de la plante ectocarpoïde, sans hétéroblastie et donc sans retour à la plante discoïde, en culture tout au moins.

L'hétéroblastie dans cette espèce est moins constante que dans l'*Ascocyclus Magnusii*, mais les deux plantes obtenues sont très distinctes l'une de l'autre, par leur morphologie, et par leurs sporocystes. Il n'y a jamais de plantes intermédiaires, mi-discoïdes, mi-filamenteuses, comme on en observe avec l'*Ascocyclus Magnusii*. De plus, les sporocystes uniloculaires formés uniquement sur les plantes ectocarpoïdes assurent la reproduction sexuée.

Les sporocystes uniloculaires renferment des zoïdes à deux plastes de 5 à 6 μ de long sur 3 à 5 μ de large, germant directement sans copulation, et donnant des plantes ectocarpoïdes de petite taille et haploïdes (elles ont une vingtaine de chromosomes au lieu d'une quarantaine dans les plantes précédentes). Ces plantes portent des sporocystes pluriloculaires unisériés, dont les zoïdes peuvent, par reproduction directe sans copulation, redonner des plantes identiques à la plante mère, ou bien, après copulation isogame, donner une plante diploïde, généralement ectocarpoïde en culture, portant des sporocystes uni- et pluriloculaires.

Cette espèce présente donc un cycle haplodiplophasique, à générations morphologiquement dissemblables. Cette plante serait, par conséquent, une Heterogeneratæ proche des Chordariales, comme le *Myrionema Feldmanni* dont le cycle a fait l'objet d'une Note précédente (6).

(*) Séance du 19 octobre 1964.
(1) C. Sauvageau, *Station biologique d'Arcachon*, 24, 1927, p. 13.
(2) C. Sauvageau, *Ann. Sc. nat.*, 5, 1898, p. 120.
(3) J. Feldmann, *Revue Algologique*, 9, fasc. 3-4, 1937, p. 256-257.
(4) C. Sauvageau, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1576.
(5) H. Kylin, *Lunds Univ. Arsskrift*, Bd. 29, N. 7, 1933.
(6) S. Loiseaux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2383.

(Laboratoire de Biologie végétale marine de la Faculté des Sciences de Paris.)

BIOLOGIE. — *Sur la maturation des organes génitaux de l'Anguille femelle* (Anguilla anguilla L.) *et l'émission spontanée des œufs en aquarium.* Note (*) de M. **Maurice Fontaine**, Membre de l'Académie, Mlle **Elizabeth Bertrand**, Mme **Evelyne Lopez** et Mlle **Odette Callamand** (1).

Un protocole expérimental est décrit, qui a permis d'obtenir une maturation très importante des ovocytes de l'Anguille européenne femelle et d'observer l'émission spontanée d'œufs en aquarium. Ceux-ci, télolécithes de forme sphéroïdique et à vitellus abondant indivis, présentaient un diamètre atteignant 1,4 mm et renfermaient plusieurs globules lipidiques.

En 1936, l'un de nous a obtenu la maturation complète des testicules de l'Anguille mâle (Anguille européenne), suivie de l'émission spontanée de la laitance (10), puis la description de la spermatogenèse a été faite en collaboration avec O. Tuzet (17).

Ce résultat a été reproduit par divers auteurs selon des protocoles expérimentaux différents, mais, en dépit de nombreuses tentatives, une maturation des ovocytes de l'Anguille femelle approchant l'état de maturité complète n'avait pu jusqu'ici être obtenue. En particulier, bien qu'ayant essayé des protocoles très variés, A. Bruun et coll. [(3), (4), (5), (7)] n'ont pu obtenir une maturation très importante des ovocytes, les diamètres maximaux de ceux des animaux traités ne dépassant pas 0,56 mm. Carlisle et Denton (1959) (6) ont obtenu des ovules de 400 μ de diamètre. Si l'on rappelle que, chez l'Anguille argentée normale, les ovocytes peuvent atteindre 300 μ [d'Ancona, 1960 (2)] et que l'ovule mûr était supposé dépasser 1 mm (3), ce qui est aujourd'hui confirmé, on constate que la maturation obtenue était assez limitée.

Sur l'Anguille américaine (*Anguilla rostrata*), Ira Hansen (1939) (13) n'avait obtenu aucun résultat positif au moyen de gonadotrophine chorionique et d'hypophyse de grenouille. Nous-mêmes avons procédé à de nombreux essais ne conduisant pas à des résultats plus favorables que ceux obtenus par les chercheurs danois, jusqu'à cette année, où le protocole décrit ci-après nous a permis d'obtenir une maturation très importante et l'émission spontanée d'une partie des œufs.

Quatre Anguilles argentées femelles provenant des étangs de la Somme furent immergées dans un bac en ciment rempli d'eau de mer synthétique (salinité exprimée en chlorure de sodium : 32 g/l), de température amenée progressivement à 24-25°C. Ce bac, de forme circulaire, réalise, avec un grand réservoir et un filtre, un aquarium à circuit fermé. L'arrivée d'eau contre la paroi et à la partie inférieure du bac déterminait un courant circulaire d'environ 0,50 m/s, dans lequel les Anguilles nagèrent à peu près continuellement pendant près de trois mois. Ces Anguilles pesaient

respectivement, au départ : A, 134 g; B, 168 g; C, 199 g; D, 654 g. Elles reçurent, à partir du 5 mai et trois fois par semaine, une injection intra-péritonéale d'un extrait, dans du sérum physiologique, de poudre acétonique d'hypophyse de Carpe, à raison de 2 mg de poudre sèche d'hypophyse par 100 g du poids du corps initial. On sait que l'hypophyse de Carpe est riche en un facteur actif sur la libération des spermatozoïdes de la Grenouille ([11]), mais différent des gonadotropes de Mammifères ([12]).

A chaque injection étaient associés, pour l'Anguille : A, 5 mg pour 100 g de poids corporel de peptone de poisson; B, 5 mg pour 100 g de poids corporel d'acide nucléique de laitance; C, la peptone plus l'acide nucléique, aux doses indiquées ci-dessus. L'hypophyse de Carpe seule était injectée à D.

L'addition de peptone et d'acide nucléique à l'hypophyse de Carpe, inspirée par divers travaux antérieurs effectués sur d'autres espèces de Téléostéens ne semble avoir présenté aucun avantage spécial.

Le 29 mai, on introduisit dans le bac une Anguille mâle fluente (maturation génitale obtenue par injections d'extraits de poudre acétonique d'hypophyse de Carpe), qui devait mourir le 31 juillet.

Le 1er août, après un accroissement manifeste du volume de la partie ventrale des Anguilles, trois d'entre elles succombèrent : A, B, C.

Les rapports gonosomatiques et les diamètres moyens des œufs étaient les suivants :

	R. G. S. (%).	D (μ).
A	40	836,5
B	21	732,64
C	37	932

Ces rapports gonosomatiques et ces diamètres des ovocytes représentent des valeurs n'ayant jamais été observées jusqu'ici chez l'Anguille.

L'Anguille D, présentant une respiration difficile et une incapacité à lutter contre le courant, fut transportée dans un bac d'eau de mer stagnante, aérée, dont la température était de 20° et dont la salinité fut élevée à 35,5 g.

Le 2 août, l'Anguille manifeste un comportement qui rappelle celui fréquemment observé chez les Congres proches de la maturité génitale. Elle se tient en position inclinée, la tête près de la surface, la queue reposant sur le fond. Nous inspirant des résultats de Kirshenblat ([14]), qui avait obtenu la ponte de *Misgurmus fossilis* par injection d'acétate de désoxy-corticostérone, et de ceux de Mousset ([15]), qui a provoqué la ponte d'œufs de Congre par injection combinée de prolan et d'hormone corticosurrénale, nous lui faisons une injection intrapéritonéale d'acétate de désoxycorticostérone (DOCA).

Le 3 au matin, nous apercevons, soit déposés au fond de l'aquarium, soit flottants, des œufs isolés, puis, au fond de l'aquarium, des petites masses d'œufs enveloppés de mucus, ces masses se dissociant aisément.

Au cours des jours qui suivent, l'émission se poursuit lentement mais ne prend jamais l'allure d'une ponte massive, bien que nous ayons pratiqué, pour entraîner celle-ci, des injections de DOCA, d'hypophyse de Carpe et d'hypophyse de Congre à R.G.S. élevé. Les œufs, aussitôt après leur émission, apparaissent comme de petites sphères très claires, de diamètre compris entre 0,93 et 1,4 mm, limitées par deux membranes, une bande marginale étroite de cytoplasme entourant la masse du vitellus indivis. Celle-ci comporte des globules lipidiques (coloration au Soudan III). Puis le cytoplasme se concentre à un pôle constituant une zone renflée, le vitellus occupe complètement le pôle opposé, laissant un espace clair assez large entre la zone cytoplasmique et lui-même (formation d'espace périvitellin correspondant à un début d'activation par l'eau de mer). Ne possédant plus alors de mâles fluents, nous n'avons pu tenter la fécondation des œufs.

La constatation de la présence de globules lipidiques dans l'œuf d'Anguille européenne doit être soulignée, car cette présence a été très discutée [Marie Poland Fish, 1927 (9)]. D'après cet auteur, les œufs d'*Anguilla rostrata* pêchés dans la mer des Sargasses, à 10 milles environ au Sud-Ouest des Bermudes, peu après la fécondation, ne possédaient pas de globules d'huile. Il ne semble pas qu'on puisse attribuer cette différence entre les œufs d'*Anguilla rostrata* et ceux *d'Anguilla anguilla* à une différence d'âge, car dans la prélarve d'Anguille européenne décrite par Schmidt en 1924 (16) et qui atteignait 6 mm de long, on observait un gros globule huileux. Cette différence probablement spécifique entre *Anguilla rostrata* et *Anguilla anguilla* peut être en relation avec le fait que celle-ci doit parcourir un trajet beaucoup plus long que la première avant la métamorphose et doit donc posséder une masse plus importante de réserves.

Le 13 août, on décida de sacrifier l'animal alors qu'il était encore en bonne condition, afin de pouvoir faire des observations histologiques et chimiques qui pourront guider nos recherches ultérieures. Voici quelques-unes des observations faites à ce moment. La coloration du dos est très noire, celle du ventre d'une argenture moins éclatante qu'au début de la ponte, les flancs bronzés. La peau est très épaissie, dure, le diamètre des yeux agrandi, les nageoires pectorales allongées, la mâchoire inférieure avance sur la mâchoire supérieure, dont l'extrémité apparaît comme usée, tronquée (phénomène que nous avons déjà observé chez l'Anguille mâle mûre). Le pore génital est très élargi. Par lui, sort une masse de tissu ovarien très hyperémié (ayant perdu la majorité de ses œufs) et dont l'étude histologique, en cours, révèle une modification de structure. Une masse de tissu ovarien chargé d'œufs, de laquelle ceux-ci se détachent progressivement, lui fait suite.

Le R.G.S. est de 31,8 %, le diamètre des ovules varie de 1 à 1,4 mm. Le squelette apparaît décalcifié et cette décalcification se poursuit probablement encore à ce stade, car la calcémie et la phosphatémie sont extrê-

mement élevées (Ca = 260 mg/l et P = 135 mg/l, alors que les valeurs des anguilles argentées étaient respectivement de 125 et 70 mg). Cette Anguille émettait d'ailleurs, par voie intestinale, des concrétions blanchâtres très riches en calcium. Sa glande thyroïde était active, de même que celle de l'Anguille mâle mûre [Étienne, 1959 (8)].

Nous nous proposons de rechercher maintenant quels ont été les facteurs essentiels de cette maturation, parmi lesquels deux nous semblent particulièrement intéressants à considérer (administration prolongée de doses élevées d'extraits hypophysaires d'un *Téléostéen*, nage pendant plusieurs mois), et de tenter d'obtenir la fécondation et les premiers stades de développement de l'œuf de cette espèce, jusqu'ici inconnus.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Dubois, Mme Poncet, Mlle Vautier et M. L. Relange.

(2) U. D'ANCONA, *Symposia of the Zoological Society of London*, no 1, 1960, p. 61-75.

(3) J. BOETIUS, I. BOETIUS, A. M. HEMMINGSEN, A. F. BRUUN et E. M. CHRISTENSEN, *Med. Danm. Fisk. Havundersag*, ny Sei, 3, 1962, p. 183-198.

(4) A. BRUUN et E. M. CHRISTENSEN, *Naturh. Tidende*, 6, 1941, p. 89.

(5) A. BRUUN, A. M. HEMMINGSEN et E. M. CHRISTENSEN, *Acta endocrinol.*, 7, 1949, p. 212-226.

(6) D. B. CARLISLE et E. J. DENTON, *J. Mar. Biol. Assoc.*, 38, 1959, p. 97.

(7) E. M. CHRISTENSEN, A. BRUUN et A. HEMMINGSEN, *Acta endocrinol.*, 28, 1958, p. 103-111.

(8) N. ÉTIENNE, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 41.

(9) M. P. FISH, *Zoologica*, 8, no 5, 1927, p. 289-324.

(10) M. FONTAINE, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1312.

(11) M. FONTAINE et M. CHAUVEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 822.

(12) Y. A. FONTAINE et E. GÉRARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5634; E. GÉRARD et Y. A. FONTAINE, *General and Comparative Endocrinology* (sous presse).

(13) I. B. HANSEN, *Bull. Mount Desert Island*, Biol. Lab., 41, 1939, p. 25.

(14) KIRSHENBLAT, *Dokl. Akad. Nauk.*, U. S. S. R., 83, 1952, p. 629-632.

(15) G. MOUSSET, *Bull. Centre Et. Rech. Sc. Biarritz*, 1, 1957, p. 559-561.

(16) J. SCHMIDT, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Ser. B, 211, 1924, p. 179-208.

(17) O. TUZET et M. FONTAINE, *Arch. Zool. exp. et gale*, 78, 1937, p. 199-215.

(Laboratoires de Physiologie du Muséum national d'Histoire naturelle et des Êtres marins de l'Institut Océanographique.)

BIOSPÉOLOGIE. — *Présence et caractéristiques d'une population d'Oligochètes terrestres* (Eophila pyrenaïca *Cognetti*) *dans les sédiments argileux d'une grotte.* Note (*) de MM. **Christian Juberthie** et **Milan Meštrov**, transmise par M. Albert Vandel.

Eophila pyrenaïca accomplit tout son cycle de développement dans les sédiments argileux riches en matière organique d'une grotte des Pyrénées, et y constitue une population abondante. Les vers sont actifs dans les zones humides des sédiments argileux et enroulés dans des logettes dans les zones sèches.

De nombreuses espèces d'Oligochètes terrestres ont été récoltées dans les grottes naturelles d'Europe [(1), (2)], mais aucun travail n'a été consacré à l'étude de leur écologie et de leur biologie. Les espèces qui établissent des populations permanentes dans les grottes n'ont pas été relevées, ni les conditions qui font que certaines espèces y sont plus fréquentes que d'autres. Cette absence de données a conduit à admettre que les Oligochètes terricoles ne peuplent que les sols des entrées de grottes ou les grottes à guano (3), et qu'ils ne font que survivre au fond des grottes, se déplaçant sur les parois et les stalagmites [(3), (4)]. Les recherches de Tétry (5) ont cependant montré que certaines espèces d'Oligochètes rencontrent des conditions suffisamment favorables dans certaines galeries artificielles de Lorraine pour constituer des populations permanentes. Nous avons donc recherché s'il en était de même dans les grottes naturelles et nous avons pu apporter une réponse positive.

Les sédiments argileux de la grotte de l'Église à Bas-Nistos (Hautes-Pyrénées), situés loin de l'entrée, dans une zone parfaitement obscure et peuplée de troglobies, renferment d'abondantes populations de plusieurs espèces d'Oligochètes terricoles et particulièrement d'*Eophila pyrenaïca* Cognetti.

Ces sédiments argileux présentent des teneurs en matière organique, comprises entre 2,5 et 10 %, qui sont du même ordre que celles des sols superficiels où vivent les Lumbricides. La disposition en strates de la matière organique renfermée dans ces sédiments, la possibilité de crues, permettent de conclure que cette matière organique est, au moins en majeure partie, d'origine exogène. La teneur en eau des sédiments est très différente selon l'endroit considéré; très élevée dans les zones basses (50 % du poids total), elle est plus faible dans les parties hautes (28 à 43 %), et dans celles-ci, elle diminue de la surface à 10 cm de profondeur. La température est, en revanche, beaucoup plus constante que la teneur en eau et oscille entre 10 et 11°C environ. Les résultats précédents révèlent l'existence de conditions éminemment favorables au maintien d'une population abondante d'Oligochètes; ces conditions sont, en effet, voisines de celles que les Oligochètes rencontrent dans les couches profondes du sol.

La densité de la population d'*Eophila pyrenaïca* varie de 0,5 à 3,5 exemplaires adultes par décimètre carré, des points les moins humides et les

plus pauvres en matière organique, aux points les plus riches en eau et en carbone. Une population aussi abondante est actuellement tout à fait exceptionnelle, car il faut rappeler que cette espèce n'est connue dans les Pyrénées que par quelques rares exemplaires de deux grottes et de deux stations superficielles.

Cette espèce accomplit son cycle complet dans les sédiments argileux de la grotte : accouplement, ponte, développement. Les couples ne sont pas rares sur l'argile ou à quelques centimètres de profondeur. Les cocons sont déposés dans de petites logettes individuelles, à quelques centimètres de profondeur, aussi bien dans les zones humides que dans les zones relativement sèches. Le cocon, en forme de citron, jaune olive, de 4 mm de long sur 2 mm de large, prolongé à ses deux extrémités par un filament plissé, ne renferme qu'un seul jeune. Le jeune mesure de 9 à 10 mm de long à l'éclosion. Les jeunes à tous les stades du développement sont très abondants dans les zones humides, de même que les adultes immatures et les adultes pourvus d'un clitellum bien développé.

Dans les zones à teneur en eau supérieure à 36-38 % environ tous les exemplaires d'*Eophila pyrenaïca* se déplacent activement et présentent un tube digestif plein, traduisant une prise normale de nourriture.

Dans les zones plus sèches, à teneur en eau inférieure à 36-38 %, pratiquement tous les *Eophila pyrenaïca* adultes sont enroulés dans des logettes individuelles à quelques centimètres de profondeur. Ces individus sont entiers ou présentent un régénérat postérieur; leur tube digestif est vide. Il semble donc que cette espèce soit amphodyname comme *Eophila dollfusi* Tétry, vivant dans les sols superficiels (6); une étude expérimentale est cependant nécessaire pour confirmer ce point important et fera l'objet d'une prochaine publication. La localisation exclusive des exemplaires en logette dans les zones à faible teneur en eau montre que l'enroulement des vers dans des logettes est en relation avec ce facteur. On retrouve donc dans une grotte un phénomène qui n'était connu que des couches superficielles du sol où il provient de dessèchements saisonniers très importants. Il faut noter que des parties sèches et des parties humides coexistent toute l'année dans les sédiments de cette grotte; la présence de zones sèches ne résulte donc pas exclusivement du dessèchement saisonnier et partiel de la grotte, mais également de la position des sédiments par rapport aux venues d'eau, de leur teneur en matière organique, et de leur composition.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) L. CERNOSVITOV, *Bull. Mus. roy. Hist. nat. Belg.*, 15, n° 22, 1939, p. 1-92.
(2) P. OMODEO, *Mem. Mus. civ. Verona*, 9, 1961, p. 67-95.
(3) R. JEANNEL, *Les fossiles vivants des cavernes*, Paris, 1943.
(4) P. A. CHAPPUIS, *Notes biospéol.*, 5, 1950, p. 7-35.
(5) A. TÉTRY, *Arch. Zool. exp. gén.*, 79, n° 1, 1937, p. 1-16.
(6) M. BOULOT et A. GALLISSIAN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3403.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

GÉNÉTIQUE. — *Étude chromosomique du singe* Papio papio. Note (*) de M. **René Baylet** et Mme **Hélène Grattepanche**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude des chromosomes du Singe *Papio papio* faite au cours de douze analyses de trois mâles et de trois femelles montre :
— l'existence de quarante autosomes et deux gonosomes;
— l'absence d'autosomes acrocentriques;
— la présence d'un autosome à constriction secondaire constante.

La taxonomie des Primates ne saurait être actuellement établie uniquement sur les aspects morphologiques ou anatomiques variés, qui ont pu, dans un passé récent faire rapprocher ou séparer des espèces voisines.

Les techniques d'étude des chromosomes, basées sur l'emploi des cultures de tissu permettent aujourd'hui une meilleure approche du problème.

On admet en effet :

— que les chromosomes sont liés à la constitution génétique des espèces;

— que le nombre et la morphologie des chromosomes sont les mêmes pour les individus d'une espèce donnée;

— qu'ils sont en général différents en nombre et en forme d'une espèce à l'autre.

La cytogénétique permet donc de reconnaître un caractère morphologique, stable, essentiel pour les études taxonomiques et phylogéniques des Primates.

L'objet de cette Note est de présenter les conclusions d'un travail portant sur l'étude chromosomique de *Papio papio*.

Matériel. — Il s'agit d'individus du genre *Papio papio*, de la famille des *Cercopithecidæ*, sous-ordre des *Catarrhina* ordre des Primates, singes communément appelés « cynocéphales » en Afrique de l'Ouest.

Technique. — Un fragment de *fascia lata* est prélevé aseptiquement et divisé aussitôt en petits explants de 1 mm de côté.

Ces explants sont disposés sur un film de plasma de coq étendu sur une lamelle de verre logée dans un tube de culture de tissu à fond plat; ils sont fixés après coagulation du plasma obtenue par addition d'une goutte d'extrait embryonnaire de poulet.

— Après quelques heures, 1,5 ml de milieu de culture est ajouté, milieu ainsi composé : solution de Hanks, 10 ml; sérum humain, 10 ml; extrait embryonnaire, 2 ml.

— Après quelques jours de culture, la couronne fibroblastique étant largement développée, les explants, qui en occupent le centre, sont retirés et transplantés dans les mêmes conditions.

— Les tubes contenant le tapis fibroblastique reçoivent un milieu neuf et 16 h après sont colchicinés. Nous sommes restés fidèles à l'utilisation de la colchicine qui nous a permis d'obtenir une accumulation plus grande

de cellules en métaphase sans altérations évidentes des chromosomes. Une goutte d'une solution de colchicine à 0,4 mmg % est ajoutée au milieu pour un temps de contact de 2 h; la dispersion des chromosomes par éclatement des cellules est obtenue par action 30 mn à 37° de 1 ml d'une solution de : sérum humain, 1 ml; eau distillée neutre, 5 ml; hyaluronidase, 0,6 ml.

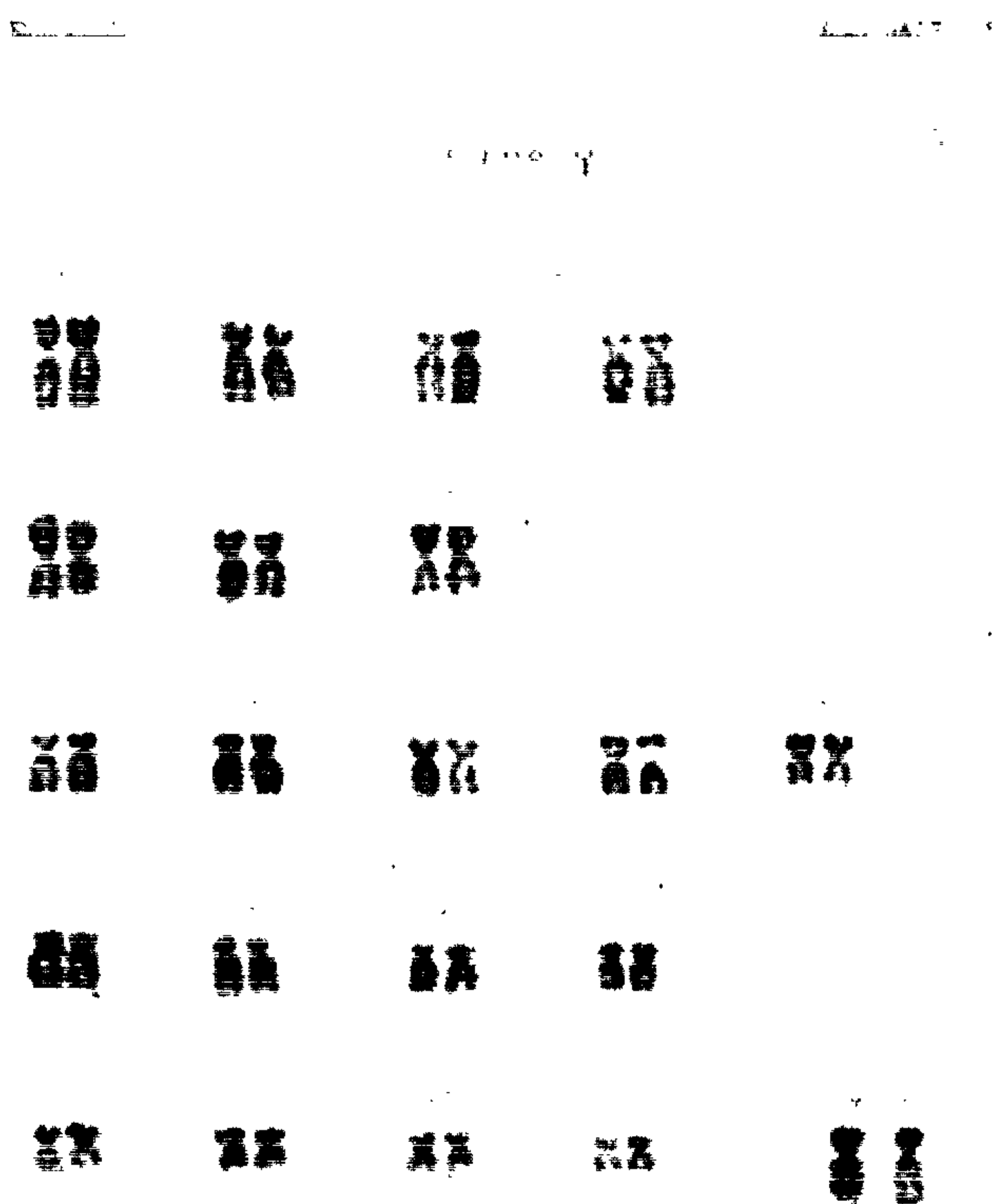


Fig. 1.

La nappe cellulaire fixée au Carnoy 20 mn est colorée après hydrolyse chlorhydrique au bleu de toluidine.

Résultat. — L'étude des chromosomes des cellules fibroblastiques du Singe *Papio papio* faite au cours de douze analyses détaillées de trois adultes mâles et de trois adultes femelles a montré un nombre modal de 42 chromosomes soit quarante autosomes et deux gonosomes.

Ces chromosomes ont été classés en cinq groupes. Pour leur répartition ont été retenus les paramètres habituels : longueur totale et position du centromère. On peut ainsi distinguer :

Groupe 1 *à* 7 : Grands chromosomes à centromère médian ou submédian assez faciles à distinguer entre eux par leur longueur décroissante et la position de leur centromère.

Groupe 8 *à* 12 : Chromosomes de taille moyenne à centromère submédian (8-9-10) ou médian (11-12).

Le chromosome 11 a une morphologie originale facile à reconnaître; il présente une zone claire située au-dessus du centromère à la base du bras, il paraît ajouré,

A ce groupe peut être rattaché le chromosome X à centromère submédian.

Groupe 13-16 : Réunit les chromosomes de taille moyenne à centromère distal, subterminal.

Groupe 17-20 : Chromosomes de petite taille à centromère médian.

Papio Papio.

$2n = 42$.

Groupe I.		*Groupe III.*	
1............	Médian	13............	Subterminal
2............	Submédian	14............	»
3............	»	15............	»
4............	»	16............	»
5............	Médian	*Groupe IV.*	
6............	Submédian	17............	Médian
7............	»	18............	»
Groupe II.		19............	»
8............	Submédian	20............	»
9............	»	*Groupe V.*	
10............	»	Y............	Acrocentrique
11............	Médian ajouré		
12............	Médian		

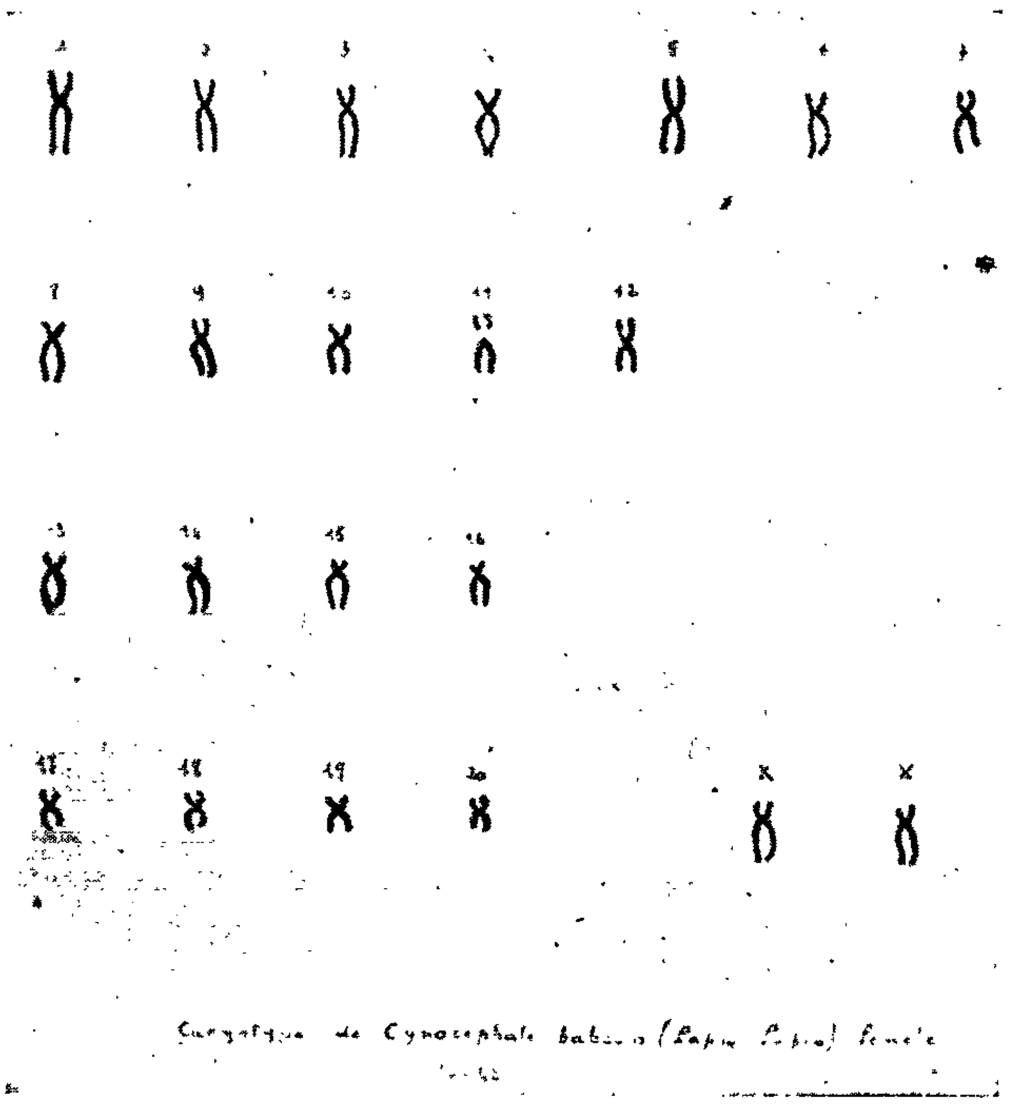


Fig. 2.

Il n'existe qu'un unique chromosome très court acrocentrique : il s'agit du chromosome sexuel Y.

La figure 1 montre le modèle d'une carte chromosomique du Singe *Papio papio* femelle obtenue après culture de cellules fibroblastiques et (*fig.* 2 et 3) les reproductions schématiques des cartes chromosomiques de mâle et de femelle.

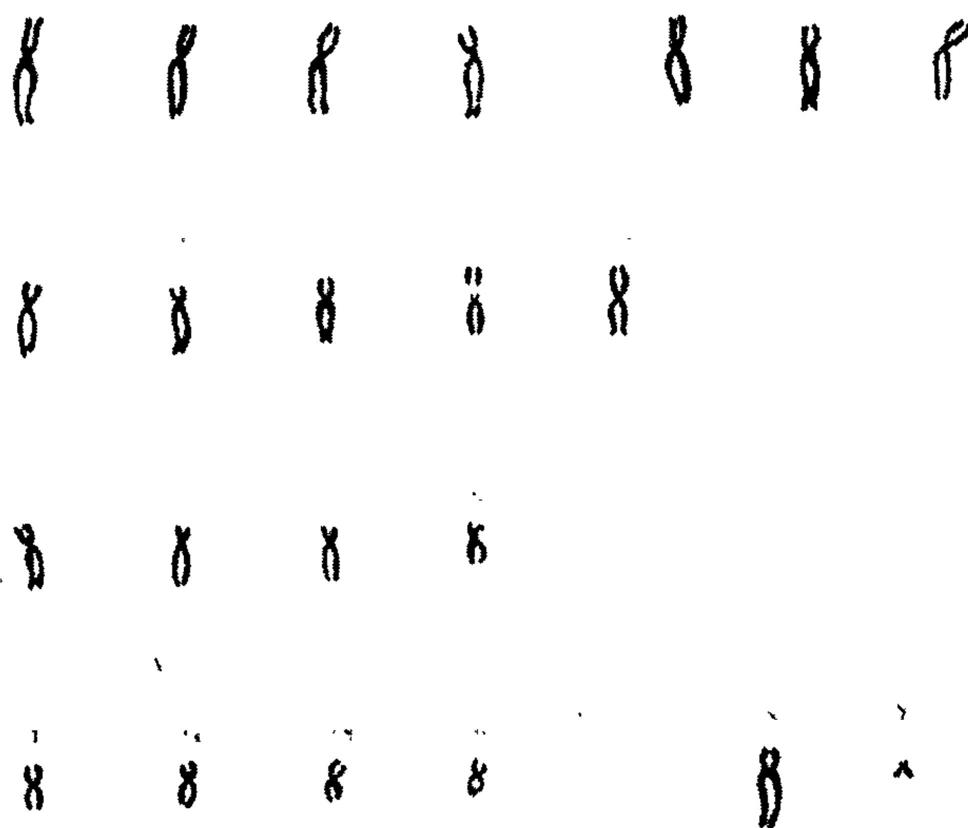


Fig. 3.

Discussion. — Les chromosomes de *Papio papio* semblent avoir été peu étudiés.

C. D. Darlington et A. Haque d'une part, E. H. Y. Chu et M. H. Giles avaient noté en 1955 et 1957 chez un mâle et une femelle l'existence de 42 chromosomes. Notre étude confirme l'exactitude de ce nombre modal.

Il paraît intéressant : de souligner : 1° comparativement au caryotype humain l'absence d'autosomes acrocentriques de type 21-22; 2° l'aspect morphologique du chromosome 11, retrouvé chez d'autres espèces de la famille des *Cercopithecidæ*.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) J. LEJEUNE, M. GAUTIER et R. TURPIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.
(²) C. D. DARLINGTON et A. HAQUE, *Nature*, 175, 1955, p. 32.
(³) E. H. Y. CHU et M. N. GILES, *Amer. Naturalist*, 91, 1957, p. 273.

(*Laboratoire d'Oncologie de la Faculté de Médecine et Service de Virologie de l'Institut Pasteur de Dakar*).

ÉCOLOGIE. — *Étude comparative du métabolisme respiratoire de* Sphæroma hookeri *Leach (Crustacé isopode) de la Durançole et des étangs méditerranéens.* Note (*) de Mme **Denise Schachter**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude du métabolisme respiratoire de *Sphæroma hookeri* de la Durançole et des étangs saumâtres méditerranéens, apporte des informations sur la divergence existant entre ces deux formes qui diffèrent par des caractères morphologiques et biologiques.

La Durançole est une rivière côtière issue d'une source thermale qui présente des particularités intéressantes : température constante de 18°, très basse chlorinité (0,135-0,540 g Cl), un rapport élevé Ca/Cl.

Les populations de *Sphæroma hookeri* Leach, qui s'y trouvent isolées offrent, nous l'avons signalé (3), des caractères morphologiques et biologiques, qui diffèrent de ceux des représentants de la même espèce, étudiés dans d'autres eaux saumâtres de la région méditerranéenne.

A ces critères, il est apparu à la fois intéressant et utile d'adjoindre une étude physiologique comparative portant tout particulièrement sur le métabolisme respiratoire des représentants des populations de la Durançole, d'une part, des étangs du Vaccarès et de Lavalduc, d'autre part.

Rappelons à ce sujet que Lofts (1956) (2) avait mis en évidence en étudiant des populations de *Palæmonetes varians* de Grande-Bretagne prélevés dans les milieux rigoureusement distincts par leur salinité (26 et 6 °/₀₀ de ClNa) notamment, un métabolisme respiratoire entièrement différent en dépit de l'identité biomorphologique des échantillons. Et Lofts conclut qu'en ce qui concerne les *Palæmonetes* vivant dans les eaux ayant 6 °/₀₀ o de ClNa, on se trouve en présence d'une population en évolution, laquelle donnerait probablement un génotype spécial si les générations successives ne se mélangeaient plus avec les populations marines.

Plusieurs expériences ont été poursuivies au cours de l'année 1963, sur les Sphéromes récoltés dans la rivière de la Durançole et sur ceux des étangs saumâtres mésohalins, mentionnés ci-dessus (Vaccarès et Lavalduc).

Les mesures de consommation de O_2 ont été effectuées sur des Sphéromes placés dans le milieu où ils ont été prélevés, puis on a noté la consommation correspondant à l'interversion des milieux (Durançole → Vaccarès, Vaccarès → Durançole, Durançole → Lavalduc, Lavalduc → Durançole, Lavalduc → Vaccarès, Vaccarès → Lavalduc). Enfin nous avons mesuré cette consommation de O_2 dans de l'eau de mer diluée dont la teneur en chlore atteint respectivement 2,11, 4,09, 5,80, 7,91, 10,51 et 15 g Cl/l (1). Toutes ces expériences ont été effectuées à 18°.

Les échantillons prélevés, triés selon le sexe, la taille et le poids, étaient gardés pendant 24 h dans le milieu expérimental. La solution était filtrée

et stérilisée avant la mise en marche de l'expérience. Les mesures sont exprimées en millimètres cubes de O_2 par gramme de poids frais.

Nous précisons dans cette Note quelques-uns des résultats obtenus :

Dans l'eau d'origine (Durançole, Vaccarès, Lavalduc). 1° Si l'on rapporte la consommation de O_2 à l'unité de poids, le métabolisme des individus de petite taille est supérieur à ceux de grande taille. Par ailleurs, le métabolisme respiratoire des femelles semble plus élevé que celui des mâles.

2° Les mesures effectuées sur les Sphéromes de la Durançole, du Vaccarès et de Lavalduc, mettent en évidence que l'intensité respiratoire est plus marquée chez les jeunes. La figure 1 illustre des courbes de la

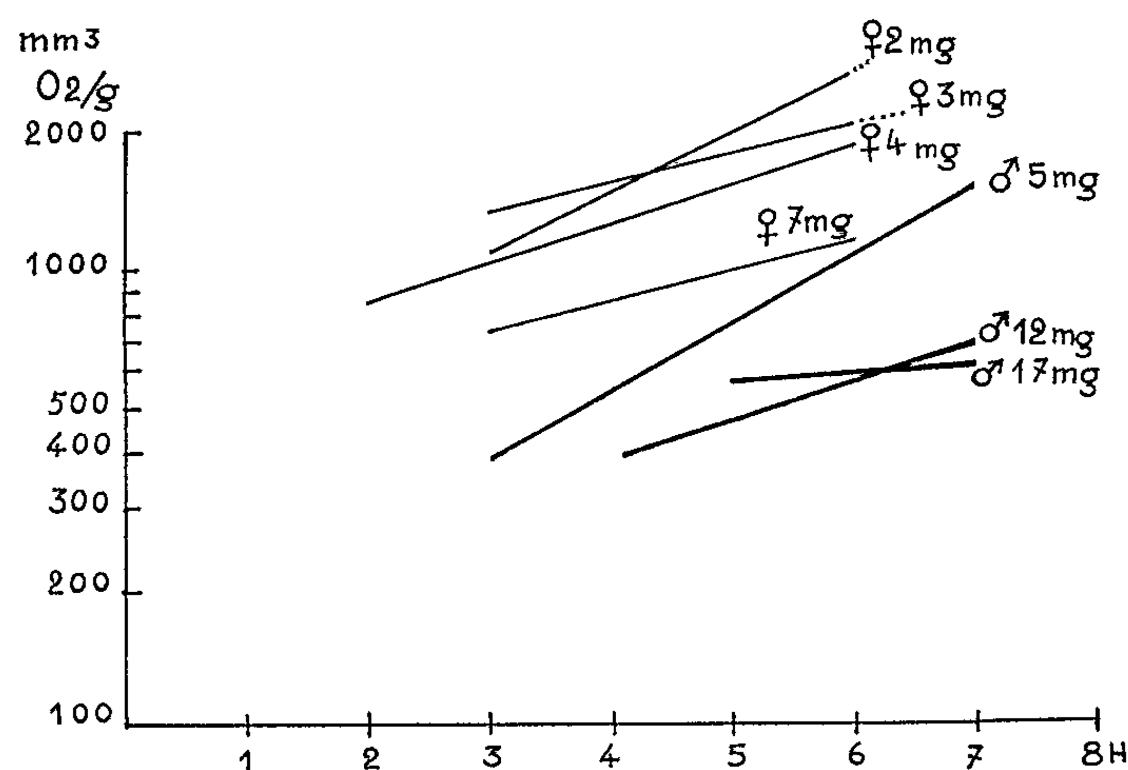


Fig. 1. — *Sphæroma hookeri* Leach de la Durançole dans leur eau d'origine.

consommation de O_2 des Sphéromes de la Durançole, triés selon le sexe, la taille, le poids.

3° La consommation respiratoire de O_2 n'est pas proportionnelle au carré de la longueur du corps ; elle n'obéit donc pas à la règle des surfaces ; elle répond par contre, au type intermédiaire défini par Ellenby (1951) [1].

L'interversion des milieux de la Durançole, du Vaccarès et de Lavalduc. — Le pourcentage de O_2 consommé chez les Sphéromes de la Durançole placés dans les eaux du Vaccarès ou de Lavalduc peut dépasser de 40 % la valeur moyenne constatée dans leur milieu d'origine.

Le métabolisme respiratoire des Sphéromes de Lavalduc placés dans les eaux de la Durançole augmente jusqu'à 50 % par rapport à celui de leur milieu d'origine et de 30 % par rapport à celui des représentants de la Durançole.

Dans de l'eau de mer diluée. — L'examen des valeurs obtenues pour les consommations de O_2 des échantillons prélevés dans les trois stations met en évidence que l'intensité respiratoire des individus de la Durançole est exaltée dans les solutions ayant une teneur de 2,11, 4,09, 5,80

et 7,91 g Cl/l. Elle augmente de 30 à 70 %. Par contre les courbes deviennent aberrantes et n'obéissent à aucune règle pour une teneur en chlore de 10,51 g/l et les sujets meurent à une teneur de 15 g Cl/l.

La consommation de O_2 des Sphéromes de la Durançole placés dans l'eau de mer diluée (2,11, 4,09, 5,80 et 7,91 g Cl/l) dépasse de 20 à 60 %, celle des congénères des étangs saumâtres mésohalins placés dans le même milieu que les premiers.

La figure 2 exprime les résultats des expériences concernant la consommation de O_2 des Sphéromes de la Durançole et du Vaccarès dans une solution d'eau de mer diluée dont la teneur s'élève à 2,11 g Cl/l.

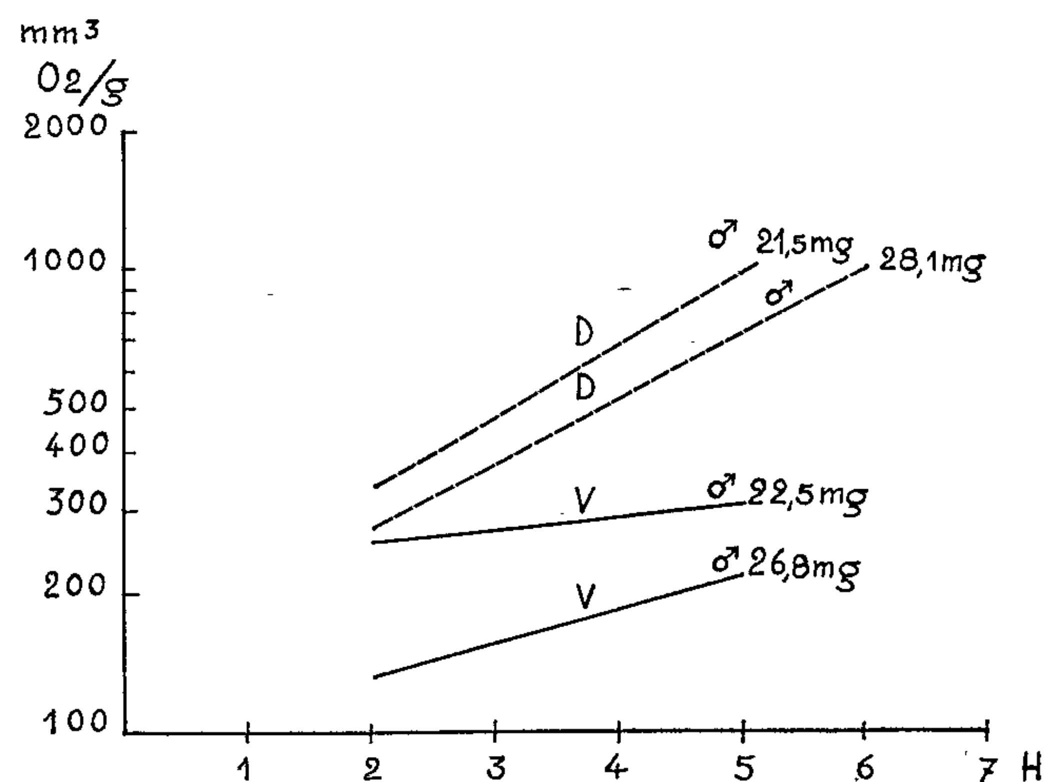


Fig. 2. — *Sphæroma hookeri* Leach de la Durançole et du Vaccarès dans de l'eau de mer diluée à 2,11 g Cl/l.
D, Durançol; V, Vaccarès.

Ils mettent en évidence pour les deux formes un comportement physiologique distinct en présence de conditions de milieu semblables.

Ces premiers résultats nous conduisent à penser que les populations de Sphéromes séquestrées dans la Durançole, séparées de leurs congénères des étangs saumâtres par une barrière écologique ont suivi une course divergente de la leur, en accumulant des différences dans leurs génotypes.

Ainsi sous l'influence sélective d'un milieu particulier, un isolement physiologique s'est ajouté à l'isolement géographique.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) C. Ellenby, *J. Exp. Biol.*, 28, IV, 1951, p. 492-507.

(2) B. Lofts, *J. Exp. Biol.*, 33, I, 1956, p. 730-736.

(3) D. Schachter, N. R. Razakandisa et P. Kerambrun, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1666.

(4) Les mesures de la consommation de l'oxygène ont été effectuées avec l'appareil d'O. Warburg.

(*Laboratoire d'École de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

ÉCOLOGIE. — *Électricité atmosphérique et activité dans la nature d'un Amphibien Urodèle :* Salamandra salamandra. Note (*) de MM. **Jean Joly** et **Marc Lardry**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On constate une coïncidence fréquente entre les perturbations du champ électrique de l'atmosphère et les dates auxquelles les Salamandres sortent de leurs abris souterrains. L'absence de perturbation électrique correspond le plus souvent aux nuits où les sorties ne sont pas observées.

Les Salamandres n'exercent leur activité hors de leurs abris souterrains que si les conditions météorologiques le permettent [Joly ([1])]. La sortie a lieu à la nuit tombée, quand la température est supérieure à 5°C environ, l'humidité relative de l'air élevée, le sol assez humide en surface et le vent au sol nul ou très faible. Même si tous les facteurs favorables sont réunis, on peut constater des fluctuations dans le nombre des individus sortis. Les variations individuelles de l'état physiologique et le stade du cycle annuel, déterminé par la saison, sont pour beaucoup dans cet état de choses. Mais, au sein d'une même période, les conditions climatiques favorables étant réunies, certains jours se révèlent propices aux sorties tandis que d'autres sont caractérisés par une activité nulle ou presque des animaux. Nous avons cherché à savoir s'il existe un facteur supplémentaire susceptible d'expliquer, au moins dans une certaine mesure, de telles variations.

C'est un fait d'observation courante que certains animaux et même l'Homme présentent, avant ou pendant les orages, des signes inhabituels d'activité, voire d'excitation ou de malaise. On a décrit [Hatai et coll. ([2]), ([3])] chez un Poisson-Chat une corrélation entre l'excitabilité aux vibrations et les variations des courants telluriques observées à l'approche des séismes. On note presque toujours des signes d'hyperactivité chez les Salamandres en élevage pendant et après les orages vespéraux. Aussi avons-nous cherché à connaître l'état du champ électrique les jours de sorties abondantes dans la nature d'une part, les jours d'inactivité d'autre part.

Les observations relatives aux sorties des Salamandres ont été réalisées en toutes saisons entre octobre 1958 et décembre 1962 sur deux terrains où des marquages ont permis d'évaluer la densité de la population. L'un est situé en forêt de Bercé (Sarthe), l'autre dans le parc du Prytanée militaire de La Flèche (Sarthe). Nous n'avons tenu compte que des jours d'observation où les conditions météorologiques favorables étaient réunies (74 au total). Le décompte des animaux observés sur l'un ou sur l'autre des terrains est établi. Arbitrairement, nous avons envisagé trois catégories :

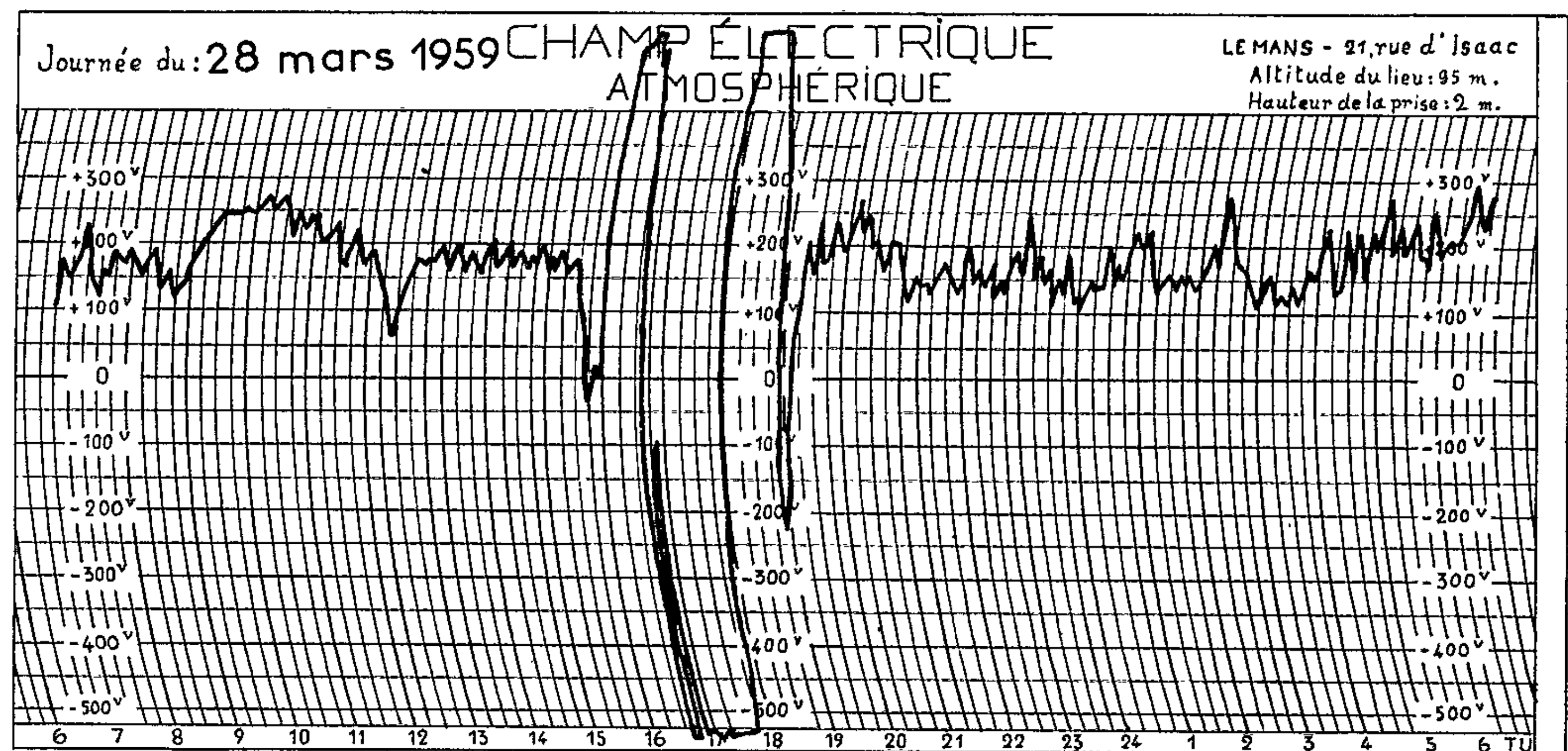
— jours d'activité : 3 animaux ou plus sortis (moyenne 8) (+);

— jours d'inactivité : 0 ou 1 animal observé (—);

— cas limites, non décomptés : 2 animaux sortis (±).

L'un de nous (Lardry) enregistre au Mans (Sarthe) depuis 1956 le champ électrique atmosphérique. L'égaliseur de potentiel est un disque à sel de radium et l'enregistreur un électromètre à quadrants, à suspension bifilaire, amorti à la glycérine et pointant toutes les minutes. Les jours d'enregistrements correspondant aux dates d'observations sur les terrains ont été classés en deux catégories. La première renferme les jours « calmes », c'est-à-dire ceux où aucune perturbation électrique importante ne vient modifier le champ électrique moyen (+ 150 V/m environ au lieu d'enregistrement). La seconde catégorie est constituée par les jours où l'on enregistre le passage d'une ou plusieurs perturbations de grande amplitude ou encore un champ continu anormalement élevé (> 400 V/m).

En général les perturbations importantes sont déclenchées par le passage de cumulonimbus, mais de nombreux facteurs météorologiques peuvent intervenir ([4]). La figure 1 représente l'enregistrement d'une série de perturbations (entre 15 et 19 h) suivie par une période relativement calme.



Un tableau résume les observations portant sur 74 jours répartis sur trois ans. Les résultats semblent plaider en faveur d'une coïncidence non fortuite entre les dates des sorties et les perturbations du champ électrique. En effet, 82,9 % des cas viennent à l'appui d'une telle corrélation, tandis qu'on n'observe que 17,1 % de cas de la corrélation inverse.

Activité des animaux.	Nombre de jours d'observations.	Électricité atmosphérique.	Nombre de jours.
+ (3 animaux ou plus sortis)	47	Perturbation	41
		Calme	6
— (0 ou 1 animal sorti)	23	Perturbation	6
		Calme	17
± (2 animaux sortis)	4	-	-

Le nombre réduit des observations et l'absence d'expérimentation de contrôle indiquent le caractère préliminaire de ces données qui demandent confirmation et appellent plusieurs réserves.

— En l'état actuel de nos connaissances, rien ne permet d'affirmer qu'il existe chez la Salamandre tachetée des récepteurs sensibles aux variations de l'électricité atmosphérique. En supposant que l'électricité joue effectivement un rôle, celui-ci peut être indirect, par l'intermédiaire de l'ionisation de l'air ou de tout autre facteur à déterminer.

— Il existe peut-être un facteur dont les variations sont parallèles à celles de l'électricité atmosphérique sans qu'il y ait entre eux de rapport de cause à effet.

— Les mesures du champ électrique sont effectuées respectivement à 25 et 38 km des terrains d'observation. Ces distances sont supérieures à la portée réelle de l'appareil de mesures. Mais il est rare qu'un cumulonimbus se déplace seul et les climats des trois localités ne présentent pas de différences très marquées. L'observation directe d'orages sur les terrains a toujours coïncidé avec l'existence de fortes perturbations au lieu d'enregistrement. S'il y a parfois des différences entre les lieux en question, elles peuvent susciter des erreurs mais aussi expliquer certaines des exceptions relevées plus haut.

Malgré l'aspect positif des faits rapportés dans cette Note, il convient d'être très prudent dans leur interprétation compte tenu des réserves émises. Il serait utile de confirmer ces premiers résultats par l'expérimentation et souhaitable que des corrélations analogues soient recherchées dans la biologie de différents animaux.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. Joly, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 208.
(2) S. Hatai et N. Abe, *Proc. Imp. Acad. Japan*, 8, 1932, p. 375.
(3) S. Hatai, S. Kokubo et N. Abe, *Proc. Imp. Acad. Japan*, 8, 1932, p. 478.
(4) E. Mathias, *Traité d'électricité atmosphérique et tellurique*, Paris, 1924.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.* et *Station de Géophysique, 21, rue d'Isaac, Le Mans, Sarthe.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Polynucléotides* [1]. *Propriétés physiques de dinucléotides.* Note (*) de MM. **Jean Massoulié** et **A. Michaël Michelson**, transmise par M. Jean Roche.

Il a été précédemment montré que les oligonucléotides possèdent, à un degré moindre, certaines propriétés physiques des acides nucléiques [2]. Les observations indiquaient que, dans une chaîne de polynucléotide, les bases tendent à assurer toujours un certain recouvrement, et qu'il en est de même pour les oligonucléotides. Il semble donc que l'interaction directe entre les bases apporte une contribution décisive à la stabilisation des structures polynucléotidiques. Cette étude porte sur la dispersion rotatoire, le dichroïsme circulaire, et l'absorption ultraviolette. Les effets de la température sur le spectre d'absorption sont examinés. On a comparé des dinucléotides de l'adénosine, et d'un nucléoside de 6-diméthylamino-purine (adénosine substituée sur N-6, de façon à empêcher la formation de liaisons hydrogène à partir du groupe aminé).

Méthodes expérimentales. — La synthèse des dérivés acide diadénylique (A2'P5'A, A3'P5'A, diadénosine-5'-pyrophosphate) [3] et celle des dinucléoside-phosphate contenant la 6-diméthylaminopurine ont été décrites [4].

Un spectrophotomètre Cary 14 a été utilisé pour l'étude de l'*absorption ultraviolette*. Les compartiments de l'échantillon et du témoin ont été équipés de porte-cuves thermostatés. Pour l'enregistrement des spectres différences entre haute et basse température, la solution froide était diluée de façon à compenser l'expansion thermique. Le *pouvoir rotatoire* a été mesuré dans un polarimètre Rudolph, et les spectres de *dichroïsme circulaire* ont été enregistrés dans un dichrographe Jouan.

Pour étudier l'effet de l'*urée* ou du *méthanol* sur les spectres d'absorption ultraviolette, des solutions concentrées de dinucléotides étaient diluées 10 fois avec :

(*a*) urée, 8M; cacodylate de sodium ajusté à pH 7 par l'acide cacodylique, 0,05 M ou (*b*) méthanol 75 % en volume; cacodylate de sodium pH 7, 0,05 M.

Dans le cas du solvant (*b*), l'addition du méthanol élève le pH jusqu'à 8,2, mais il n'y a pas d'ionisation des bases à ces pH. Les spectres sont comparés à ceux qui sont obtenus après dilution avec un tampon aqueux cacodylate 0,05 M, pH 7.

Résultats. — 1. *Effet de la température.* — De petits changements du spectre d'absorption ultraviolette se produisent lorsqu'on chauffe des solutions aqueuses d'adénosine, d'adénosine-5'-phosphate, et de 6-méthyl-aminopurine nucléoside. Des effets hyperchromiques ou hypochromiques suivant la longueur d'onde se produisent aussi dans la région 220-300 mμ.

du spectre des dinucléotides (*fig.* 2), mais la forme du spectre différence n'est pas du tout la même que pour les monomères. Par exemple, à un effet hypochromique à la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} pour le monomère, correspond un effet hyperchromique dans le dinucléotide (tableau I). On constate (tableau II) que, dans la région des λ_{max}, l'hyperchromicité maximale obtenue par élévation de la température est environ moitié moindre que celle qui résulte de l'hydrolyse.

2. *Effet de l'urée.* — Dans les solvants contenant de l'urée, on constate pour tous les dérivés un déplacement de λ_{max} de 1 ou 2 mμ vers les grandes

TABLEAU I.

	Effet de la température.		Effet de solvants.				
				Urée.		Méthanol.	
	λ de variation maximale.	Variation % à cette longueur d'onde.	Eau. λ_{max}.	λ_{max}.	ΔD_{max} (%).	λ_{max}.	ΔD_{max} (%).
A3′P5′A..........	263	+ 8,7	258	260	4	259	14
A2′P5′A..........	263	+ 4,4	258	260	3	258,5	11
A5′PP5′A.........	254	+10	260	261	7	259	16
DM (A3′P5′A).....	288	+ 7,5	272	272,5	−3	272,5	5
DM (A6′P5′A).....	272	+ 5,7	276	277	0	275	9
AMP..............	257	− 3,5	259	260	−4	259	0
DMA..............	263 292	− 4 + 5	275	277	−4	275	0

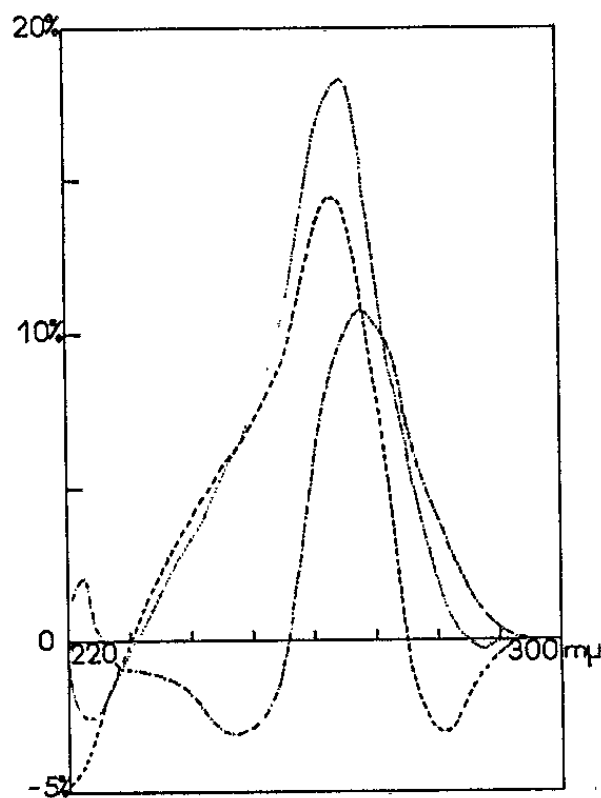


Fig. 1.

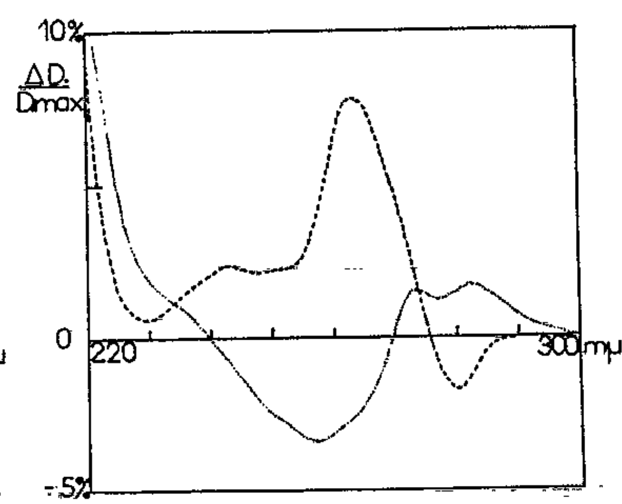


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres des différences entre les spectres de A3′P5′A hydrolysé (........), avec méthanol (- - - - - -), avec urée (—·—·—·—) et le spectre de A3′P5′A dans le tampon aqueux à 20°. Les différences, comme pour la figure 2, sont exprimées en pourcentages de la densité optique maximale du dimère en milieu aqueux, à 20° (à la différence des nombres donnés dans les tableaux pour les effets de l'hydrolyse et des solvants).

Fig. 2. — Différence entre les spectres à 95 et 10° rapportée au maximum d'extinction à température ordinaire.

- - - - - - - A3′P5′A; .... AMP.

TABLEAU II. — *Hydrolyse.*

	λ_{max}.	λ_{max} hydrolysé.	ΔD_{max} (%).
A 3′ P 5′ A............	258	259	12,5
A 2′ P 5′ A............	258	259	17
A 5′ PP 5′ A...........	260	259	19,2
DM (A 3′ P 5′ A).......	272	275	19,5

L'hydrolyse est catalysée par la diestérase de venin d'Atrox, partiellement purifiée, pour les dinucléotides de l'adénosine. Hydrolyse acide (0,1 M HCl, 24 h) pour DM (A 3′ P 5′ A).

longueurs d'onde. L'absorption maximale ε_{max} des monomères est diminuée par l'urée, mais celle des dinucléotides de l'adénine est augmentée de façon significative (*fig.* 1). Cet effet n'apparaît pas pour les dinucléotides de 6-diméthylaminopurine (tableau I).

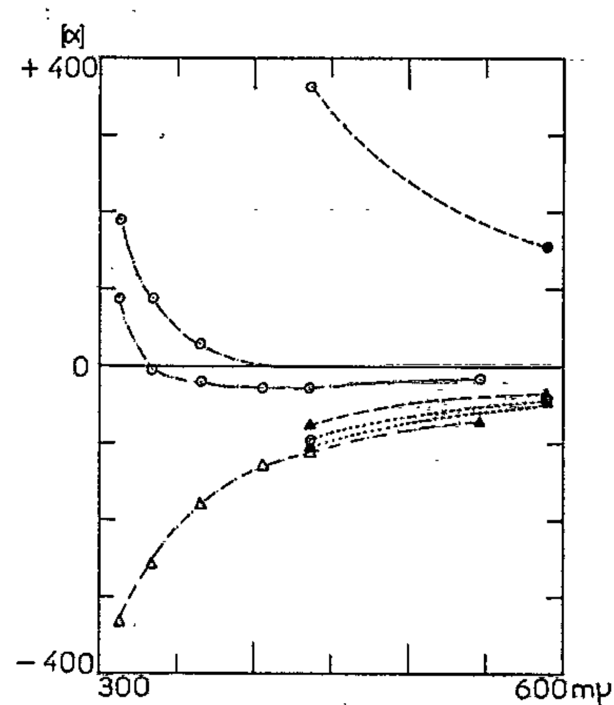


Fig. 3.

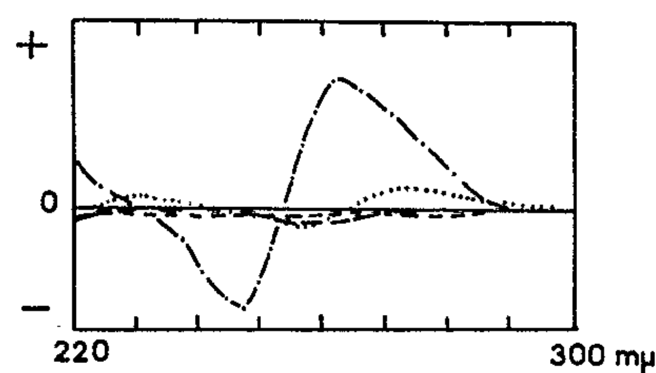


Fig. 4.

Fig. 3. — Dispersion rotatoire.

	Dans le tampon aqueux.	Dans un solvant organique.	
poly A........	O - - - - - - - O	Δ - - - - - - - - Δ	Formamide (P. O. P. T'so, *B. B. A.*, 55, 1962, p. 584)
A3′P5′A.......	O—·—·—·—O	Δ—·—·—·—Δ	Méthanol
A5′PP5′A.....	O—··—··—O	Δ—··—··—Δ	»
AMP..........	O.........O	Δ.........Δ	Formamide

Fig. 4. — Spectres de dichroïsme circulaire.
Dans le tampon aqueux : poly A (—.—.—.—);
A5′PP5′A (..........); AMP (— — — —).
Dans le méthanol, A5′PP5′A (- - - - - - -).

3. *Effet du méthanol.* — Le méthanol a une effet négligeable sur λ_{max} et ε_{max} des monomères. Par contre, avec les dinucléotides de l'adénine, pratiquement toute l'hypochromicité de polymérisation disparaît dans la région de λ_{max} (*fig.* 1). On constate des modifications du même ordre, bien que moins accentuées, dans le cas des dinucléotides de 6-diméthylaminopurine (tableau I).

4. *Dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire.*— Les dérivés suivants : poly A, diadénosine-5′-pyrophosphate, A3′P5′A et AMP ont un effet

Cotton négatif dans les solvants organiques. Il en est de même pour l'AMP en solution aqueuse. Par contre, dans ces conditions, les dimères et le polymère ont un effet Cotton positif (*fig.* 3), ce qui indique un certain degré d'orientation même dans les dinucléotides. Ceci est également suggéré par les spectres de dichroïsme circulaire du poly A, du dimère pyrophosphate et de l'AMP (*fig.* 4). Dans le méthanol, le dichroïsme du pyrophosphate disparaît.

Discussion. — Les différences d'effet de l'urée et du méthanol sur les dérivés étudiés montrent que plusieurs facteurs sont à considérer. Puisque des liaisons hydrogène directes entre les bases sont très improbables dans les dimères, et particulièrement avec les dérivés de 6-diméthylaminopurine, on doit attribuer à des effets de solvatation et de constante diélectrique les modifications de la conformation de ces composés qui sont reflétées par les propriétés étudiées.

Pour expliquer ces propriétés, on doit supposer que la rotation autour de la liaison internucléotidique est plus ou moins limitée dans les différents solvants, de sorte que les bases interagissent plus ou moins. Dans le méthanol, l'absence de dichroïsme circulaire du dinucléotide pyrophosphate conduit à supposer qu'il n'y a pratiquement pas d'interaction. Dans les tampons aqueux, au contraire, une telle interaction existe. On peut dire que, dans ce cas, la forme la plus stable de la molécule correspond à une conformation assurant un certain recouvrement des bases.

Les propriétés des polynucléotides apparaissent donc comme une intensification de propriétés déjà présentes dans les dinucléotides. Et, puisqu'il est légitime d'admettre que les solvants organiques agissent sur le recouvrement des bases en modifiant leur environnement, on peut conclure que l'empilement des bases doit jouer un rôle fondamental dans la stabilité des structures secondaires des polynucléotides, la spécifité des appariements étant assurée par les liaisons hydrogène.

On peut noter dans ce sens que la température de dénaturation d'un DNA reflète sans doute moins la force des liaisons hydrogène que la fréquence de séquences de G ou de C relativement à celles de A ou de U, par exemple.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) *Polynucléotides*, 5e partie. La 4e partie était : A. M. Michelson, *J. Chem. Soc.* (London), 1962, p. 979.

(2) Une liste de références est donnée dans A. M. Michelson, *Chemistry of Nucleosides and Nucleotides*, Academic Press, 1963.

(3) AMP, adénosine monophosphate; A3'P5'A et A2'P5'A, dinucléotides de l'adénosine, avec liaison entre les carbones 5' et 3' ou 2' et 5' des riboses; A5'PP5'A, dinucléotide avec liaison par pyrophosphate; poly A, acide polyadénylique; DMA, diméthylamino-9-β-D-(3'-acétamido-3'-désoxy)-ribofuranosylpurine; DM (A3'P5'A) et DM (A5'P5'A), dinucléotides de ce nucléoside avec liaisons internucléotidiques 3'-5' ou 5'-5' [*voir* (4)]; D, densité optique; ε, coefficient d'extinction molaire, rapporté aux bases.

(4) A. M. Michelson, *B. B. A.*, 55, 1962, p. 841.

(*Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PATHOLOGIE MÉDICALE. — *Étude des 17-hydroxycorticostéroïdes plasmatiques libres au cours de l'épithélioma malpighien du col de l'utérus* (1). Note (*) de MM. **Henri Bénard**, Membre de l'Académie, **Jacques-Sylvain Bourdin**, **René Saracino** et Mme **Anna Seeman** (2).

L'étude des 17-OH-C.St. (3) plasmatiques libres en pathologie humaine à fait l'objet de nombreuses recherches tant dans les syndromes d'hyperactivité surrénalienne notamment dans le syndrome de Cushing que dans ceux d'hypoactivité surrénalienne tels que la maladie d'Addison ou l'insuffisance hypophysaire. Plusieurs auteurs se sont attachés à l'influence des cirrhoses, des hépatites, de l'hyperthyroïdisme, du myxœdème ou du diabète.

Dans des recherches antérieures nous avons rencontré des taux de 17-OH-C.St. (4), et de 17-C.St. [(5), (6)] plasmatiques statistiquement plus élevés dans le cancer du sein qu'à l'état normal.

Au cours de néoplasies malpighiennes du col de l'utérus (7), nous avons mis en évidence, dans le sang total, un taux moyen de 17-C.St. significativement plus élevé qu'à l'état normal. Le taux des 17-C.St. sanguins relevé chez nos malades castrées est resté plus élevé que chez les femmes normales. Chez quelques malades ménopausées atteintes d'épithélioma du col de l'utérus le taux de 17-C.St. plasmatiques s'est montré plus élevé que chez les femmes ménopausées normales.

Les résultats que nous apportons ici concernent le taux des 17-OH-C.St. plasmatiques libres à l'état normal et au cours de l'épithélioma malpighien du col de l'utérus.

En ce qui concerne l'influence de l'âge sur le taux normal des 17-OH-C.St. plasmatiques, les avis des chercheurs ne sont pas concordants : De Moor et coll. (8) ne trouvent pas de différences selon l'âge (15 à 60 ans), tandis que Deshpande et Bulbrook (9) mettent en évidence une corrélation significative entre l'âge et le taux des 17-OH-C.St. plasmatiques. Ces derniers auteurs soulignent que la baisse des 17-OH-C.St. avec l'âge est beaucoup plus faible que celle des 17-C.St. West et coll. (10) pensent que la production des 17-OH-C.St. diminue avec l'âge, mais la « clearence » de ces hormones est plus faible, elle aussi, ce qui compense en partie la moindre formation. Sandberg (11) considère que les raisons exactes de la diminution de production de 17-OH-C.St., de leur distribution et de leur métabolisme chez les sujets âgés restent encore inconnues.

Nous avons utilisé pour les dosages des 17-OH-C.St. plasmatiques la technique de Nelson et Samuels (12). Tous les prélèvements ont été effectués entre 8 et 9 h du matin, les malades ne paraissant pas sous l'effet d'un « stress » thermique ou douloureux.

Nos résultats sont présentés à l'état normal et au cours du cancer de l'utérus dans les mêmes conditions d'âge. Nos malades ont été réparties en deux groupes suivant qu'elles étaient sans traitement ou traitées par radiothérapie ou intervention chirurgicale.

TABLEAU I.

Taux des 17-OH-C. St. *plasmatiques libres en microgrammes par* 100 ml, *chez des femmes témoins de* 26 *à* 54 *ans, sans signes cliniques d'affection néoplasique ou d'autre nature.*

Noms.	17-OH-C. St. (en μg/100 ml).	Noms.	17-OH-C St. (en μg/100 ml).
Va	23,25	Ma	24,00
Bo	22,50	Lo	17,50
Bu	14,25	Lu	25,20
Co	13,50	Tr	5,60
Hu	21,75	Lo	19,20
St	13,30	Cu	8,40
Ab	20,25	Bo	7,20
Lo	9,00	Bo	8,40
An	12,00	Gi	24,00
Bo	21,75	Pr	0,00
Al	14,25	Be	20,80
Ar	15,75	Ch	25,30
Tr	24,00	Co	21,40
Se	7,00	Br	14,00
Ma	12,00	Me	12,40
Ro	6,20	De	15,20
Le	15,90	Se	5,60
Ha	27,00		

Moyenne : 15,6 ± 1,2.

Le tableau I concerne 35 dosages pratiqués chez 26 femmes témoins. Ces dosages ont donné une moyenne de 15,6 ± 1,2 μg [13] de 17-OH-C.St. libres pour 100 ml de plasma. Ces nombres sont en bon accord avec ceux obtenus par différents auteurs tels que Engel [14], Bliss [15], Seeman [16], Bénard [17], Samuels [18], Eik-Nes [19], Dyrenfurth [20] et Bénard [4].

Sur le tableau II, nous avons réuni les résultats du dosage des 17-OH-C.St. plasmatiques chez 20 femmes atteintes d'un cancer du col de l'utérus avant tout traitement. Les nombres obtenus sont significativement plus élevés que chez les femmes témoins. On trouve en effet exprimé en microgrammes pour 100 ml un taux moyen de 20,04 ± 1,65 dans le cancer du col de l'utérus non traité contre 15,60 ± 1,2 chez les femmes témoins.

Dans un deuxième groupe représenté par 18 malades traitées par radiothérapie ou intervention chirurgicale (tableau III), nous avons trouvé un taux moyen des 17-OH-C.St. plasmatiques de 21,01 ± 1,50 μg/100 ml.

La comparaison des moyennes obtenues dans chacun de ces deux groupes de malades (traitées et non traitées) avec la moyenne relevée chez des

sujets témoins (tableau IV) donne des différences très significatives, avec des coefficients de Fisher, respectivement égaux à 2,56 et 3,20, correspondant à des probabilités pour l'hypothèse hasard inférieures à 0,02 et 0,01.

TABLEAU II.

Taux des 17-OH-C. St. plasmatiques chez des malades atteintes d'épithélioma malpighien du col de l'utérus avant tout traitement. (Femmes de 28 à 60 ans.).

Sujets.	17-OH-C.St plasmatiques en μg/100 ml.	Données histologiques (Docteur Hélène Hébert).
Tr.........	28,50	Épithélioma épidermoïde invasif et ulcéré
Sa.........	18,00	Épithélioma métaplasique du col utérin
Si.........	15,75	Carcinome épidermoïde de type baso-cellullaire
Fo.........	21,00	Carcinome épidermoïde relativement différencié et partiellement mature
Go.........	11,25	Carcinome épidermoïde extrêmement proliférant, ulcéré en surface
La.........	22,50	Épithélioma spino-cellulaire du col
Gu.........	12,75	Épithélioma du col, forme végétante
Mu.........	8,50	Carcinome épidermoïde relativement différencié et parakératinisant, invasif
Ca.........	15,75	Épithélioma malpighien intermédiaire du col
Bo.........	18,75	Épithélioma malpighien tantôt intermédiaire, tantôt spino-cellulaire à tendance parakératosique
Vo.........	28,50	Carcinome épidermoïde différencié et dyskératosique du col utérin
Si.........	{ 25,50 / 28,50 } 27	Épithélioma épidermoïde, peu différencié, du col utérin
Fe.........	30,00	Épithélioma épidermoïde métaplasique du col utérin
Fo.........	36,00	Épithélioma épidermoïde du col utérin, relativement différencié et dyskératosique
Me.........	18,75	Carcinome épidermoïde relativement différencié et dyskératosique du col
Ch.........	8,25	Épithélioma malpighien spino-cellulaire a structure évoluée, non kératinisante
Pr.........	15,75	Épithélioma malpighien indifférencié du col utérin
Vi.........	25,50	Épithélioma glandulaire orthoplasique du col utérin
De.........	20,25	Carcinome épidermoïde différencié et dyskératosique du col utérin
Le.........	18,00	Carcinome épidermoïde indifférencié du col utérin

Moyenne : 20,04 ± 1,65

Par contre, on ne relève pas de différence significative entre les moyennes des deux groupes des malades.

Conclusion. — En résumé, le taux des 17-OH-corticostéroïdes plasmatiques s'est montré en moyenne plus élevé au cours de l'epithélioma malpighien du col de l'utérus qu'à l'état normal.

Cette augmentation a été rencontrée aussi bien dans le groupe des malades traitées que dans celui des malades sans traitement; mais elle

TABLEAU III.

Taux des 17-OH-C. St. *plasmatiques chez des femmes atteintes d'épithélioma malpighien du col de l'utérus, traitées.* (*Femmes de* 26 *à* 57 *ans*).

Sujets.	17-OH-C St. plasmatiques en µg/100 ml.			Traitement.	Données histologiques.
Sa...	1-9-60 12-10-63	20,25 27,00	23,62	Du 29-4 au 18-6-60 : Curie-thérapie. Radiothérapie hypophysaire	Carcinome spino-cellulaire peu différencié
Mu...	9-1-63	26,25		23-11-61 : Hysterectomie totale. Lymphadenectomie bilatérale. Radiothérapie du 6-11-61 au 19-1-62	Adénocarcinome du col de l'utérus Métastases ganglionnaires
De...	18-1-63	27,00		12-62 : Radiothérapie	Carcinome épidermoïde immature du col de l'utérus. Métastases ganglionnaires
De...	30-7-62	12,75		1954 : Hysterectomie subtotale (salpingite). 23 au 30-7-62 : R. X. (colpostat).	Carcinome épidermoïde immature du col restant. Métastases ganglionnaires
Ma...	1-4-63	18,00		9-61 : Hysterectomie subtotale pour fibrome	Carcinome épidermoïde envahissant
Mo...	30-1-62	21,75		22-6-61 : Wertheim. Radiothérapie	Carcinome épidermoïde envahissant. Métastase ganglionnaire-
Pa...	7-7-60 8-7-60 9-7-60	25,50 23,25 23,25	24	10-58 : Colpohysterectomie, castration, lymphadenectomie	Épithélioma malpigien intermédiaire nécrosé
No...	17-5-63	12,75		1959 : Hysterectomie subtotale	Épithélioma épidermoïde de type canalaire typique du col restant
Ba...	27-3-61	17,25		1-61 : R. X. 1-3-61 : Wertheim. Lymphadenectomie bilatérale	Carcinome épidermoïde différencié. Métastases ganglionnaires nécrosées
Le...	13-3-63	20,25		7-62 : Hysterectomie subtotale. Radiothérapie	Épithélioma du col. Stade III
Vi...	22-5-63	41,25		Curie-thérapie. 4-4-63 : Hysterectomie totale élargie	Adénocarcinome du col
Vu...	17-4-63	21,00		1958 : Hysterectomie subtotale 3-63 : Curie-thérapie. 13-4-63 Ablation du col restant	Épithélioma malpighien envahissant
De...	3-5-63	20,75		1950 : Hysterectomie subtotale sans conservation ovarienne. 3-63 : Électrocoagulation d'un gros bourgeon sur col restant	Cacinome épidermoïde peu difficié, nécrose en surface
Ba...	27-2-61	18,75		25-1-61 : Wertheim, radiothérapie pré et post opératoire	Adénocarcinome du col
Du...	5-4-63	18,75		1935 : Hysterectomie subtotale	4-63 : Carcinome épidermoïde relativement différencié et dyskératosique du col utérin
Du...	19-6-63	17,25		Radiothérapie du 16-4 au 14-6-63	Épithélioma malpighien du col de l'utérus
Ma...	19-2-64	24,00		1927 : Hysterectomie subtstotale + ovariectomie bilatérale. Télécobalt du 12-2 au 10-3-63. Radiothérapie du 21-5 au 27-6-63	Épithélioma épidermoïde du col
Sa...	18-7-64	12,75		1950 : Intervention sur un ovaire 5-64 : Application de radium	Épithélioma indifférencié du col

Moyenne : 21,01 ± 1,50

n'a qu'une valeur statistique, certaines femmes atteintes de cancer du col de l'utérus ayant en effet présenté un taux de 17-OH-C.St. plasmatiques plus bas que certaines femmes indemnes.

TABLEAU IV.

Comparaison du taux des 17-OH-corticostéroïdes plasmatiques chez des femmes normales et chez des malades atteintes d'un épithélioma malpighien du col utérin.

Origine du prélèvement.	Moyenne.	Écart type de la moyenne ($s/\sqrt{n}$).
I. Sujets témoins, 26 cas	15,60	$\pm 1,20$
II. Sujets atteints d'un épithélioma du col utérin avant tout traitement, 20 cas	20,04	$\pm 1,65$
III. Sujets atteints d'un épithélioma du col utérin, en cours de traitement, 18 cas	21,01	$\pm 1,50$

Comparaison des moyennes par test de Fischer.

Sujets témoins et sujets atteints d'un épithélioma du col utérin, avant tout traitement	$t = 2,56$	$p < 0,02$
Sujets témoins et sujets atteints d'un épithélioma du col utérin, en cours de traitement	$t = 3,20$	$p < 0,01$
Sujets atteints d'un épithélioma du col utérin avant tout traitement et sujets atteints d'un épithélioma du col utérin en cours de traitement	$t = 0,31$	$p \sim 0,25$

Il est prématuré de préciser dans quelle mesure l'élévation des 17-OH-C.St. plasmatiques au cours du cancer du col de l'utérus peut constituer une indication particulière pour le traitement.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut National d'Hygiène et de la Sécurité Sociale.

(2) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et Mlles G. François et M. T. Martin.

(3) 17-OH-C. St. : 17-Hydroxycorticostéroïdes.

(4) H. BÉNARD, J. S. BOURDIN, R. T. SARACINO et A. SEEMAN, *Ann. Endocrinol.*, 23, 1962, p. 17.

(5) 17-C. St. : 17-Cétostéroïdes.

(6) H. BÉNARD, J. S. BOURDIN, R. T. SARACINO et A. SEEMAN, *Ann. Endocrinol.*, 23, 1962, p. 525.

(7) H. BÉNARD, J. S. BOURDIN, R. T. SARACINO et A. SEEMAN, *Ann. Endocrinol.*, 24, 1963, p. 17.

(8) P. DE MOOR, O. STENO, M. ROSKIN et A. HENDRIX, *Acta Endocrinol.*, 33, 1960, p. 291.

(9) N. DESHPANDE et D. BULBROOK, *J. Endocrinol.*, Grande-Bretagne, 28, 1964, p. 297.

(10) C. D. WEST, H. BROWN, E. L. SIMMONS, D. B. CARTER, L. F. KUMAGAI et E. ENGLERT, *J. Clin. Endocrinol.*, 21, 1961, p. 1197.

(11) A. K. SANDBERG, in *Hormones in Human Plasma*, N. H. Antoniades éd. Little, Brown and Comp., Boston, Massachusetts, 1960 p. 374

(12) D. H. NELSON et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 12, 1952, p. 519.

(13) $\pm 1,2 = \pm s/\sqrt{n}$.

([14]) E. ENGEL, M. L. HELMREICH, J. HERTOGH et R. BORTH, *Sem. Hôp. Paris*, 31, 1955, p. 70.

([15]) E. L. BLISS, D. H. NELSON et L. T. SAMUELS, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 14, 1954, p. 423.

([16]) A. SEEMAN, J. VARANGOT, C. GUICHET et L. CEDARD, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 637.

([17]) H. BÉNARD, A. CRUZ-HORN, B. PIGUET et A. SEEMAN, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 243.

([18]) L. T. SAMUELS, H. BROWN, K. EIK-NES, H. F. TYLER et O. V. DOMINGUEZ, *Ciba Foundation Colloquia*, 11, 1957, p. 212.

([19]) K. B. EIK-NES, G. W. OERTEL, R. NIMER et H. F. TYLER, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 19, 1959, p. 1406.

([20]) J. DYRENFURTH, A. J. BLAIR, J. C. BECK et E. R. VENNING, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 20, 1960, p. 739.

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine,*
16, *rue Bonaparte, Paris,* 6e
et *Centre René-Huguenin de Lutte contre le Cancer,*
5, *rue Gaston-Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.*)

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules virales dans des cultures organotypiques de longue durée de la leucémie lymphoïde de Souris.* Note (*) de Mlle **Danielle Cuminge** et Mme **Natalie Pourreau-Schneider**, présentée par M. Étienne Wolff.

Nous avons observé, dans les tissus leucémiques de la leucémie lymphoïde de Souris, maintenus en culture organotypique pendant trois mois, la présence de particules virales, intra et extra-cytoplasmiques.

De nombreux auteurs ont apporté la preuve de l'origine virale de la leucémie lymphoïde de Souris, soit par la transmission de la maladie par filtrats acellulaires (Gross, 1950), soit par la mise en évidence, dans les leucémies induites, de particules virales morphologiquement semblables à celles de la leucose spontanée (Dmochowski et Grey, 1958; Bernhard et Guérin, 1958; Bernhard et Gross, 1959). Les particules de type C selon la classification de Bernhard seraient l'agent oncogène (Bernhard, 1960).

Nous nous sommes demandés, si l'examen des tissus leucémiques, après plusieurs semaines de culture organotypique, révélerait encore la présence de particules virales.

Dans de telles cultures, les cellules leucémiques prolifèrent activement pendant plusieurs mois, tout en conservant leur morphologie caractéristique (Pourreau-Schneider, 1964). Regreffées dans une souris jeune de souche AKR ou C 3 H-Jax les cultures induisent une leucémie.

Nous avons examiné au microscope électronique des cultures de la leucémie lymphoïde de Souris, âgées de trois mois après 12 repiquages. Les fragments sont fixés au Palade, inclus à l'araldite. Les coupes sont observées au microscope Hitachi.

Nous avons constaté que des particules virales morphologiquement semblables à celles de la leucémie spontanée ou induite, se trouvent en très grand nombre dans les tissus leucémiques cultivés. Elles sont souvent localisées, en nombre important, dans les espaces intercellulaires, en petit nombre et souvent isolées, dans le cytoplasme de la cellule maligne.

Les particules extracellulaires ont une forme irrégulière, due probablement à la fixation. Cependant, parmi ces éléments, nous retrouvons un nombre assez élevé de particules de type C (*fig.* 1 et 2). Elles sont sphériques avec un nucléoïde central volumineux de densité faible entouré d'une mince membrane. Le nucléoïde mesure entre 75 et 100 mμ de diamètre. La taille des particules varie entre 125 et 140 mμ.

Les particules intracellulaires, moins nombreuses, sont localisées dans les vésicules ergastoplasmiques (*fig.* 1 et 3). Correspondant au type A de Bernhard, ces particules de 75 à 100 mμ de diamètre sont constituées d'une double membrane très accentuée, sans nucléoïde.

Les particules virales présentes dans ces cultures semblent se former par un processus de bourgeonnement, identique à celui décrit par de nombreux auteurs, dans les lymphomes spontanés ou induits (Bernhard et Guérin, 1958; de Harven, 1958; Granboulan et Rivière, 1962; Sobin, 1963). Ces bourgeonnements se produisent soit au niveau de la membrane ergastoplasmique (*fig.* 3) soit au niveau de la membrane cellulaire (*fig.* 4).

Les cellules leucémiques, après plusieurs semaines de culture, conservent leurs caractères morphologiques. Leur ultrastructure est typiquement celle des grands lymphocytes, riche en ribosomes, en mitochondries et en éléments ergastoplasmiques. Aucun effet cytopathologique dû à l'agent viral n'est évident.

Nos expériences montrent que l'agent viral peut, non seulement se maintenir mais aussi se développer dans les tissus leucémiques, cultivés pendant une longue période en culture organotypique.

Notons qu'après culture histiotypique de longue durée, de leucémies, plusieurs auteurs (Guisburg et Sachs, 1961; Gross et coll., 1961; Moloney, 1962; Salaman et coll., 1962; Sobin, 1963) ont observé également la présence et la prolifération de particules virales.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) L. Gross, *Cancer*, 3, 1950, p. 1073.
(2) L. Dmochowski et G. E. Grey, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1958, p. 559.
(3) W. Bernhard et M. Guerin, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1802.
(4) W. Bernhard et L. Gross, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 160.
(5) N. Pourreau-Schneider, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3939.
(6) W. Bernhard, *Cancer Research*, 20, 1960, p. 712.
(7) E. de Harven et C. Friend, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 7, 1958, p. 747.
(8) N. Granboulan et M. R. Rivière, *J. Microsc.*, 1, 1962, p. 23.
(9) L. H. Sobin, *Cancer Research*, 24, 1964, p. 64.
(10) J. B. Moloney, *Feder. Proc.*, 21, 1962, p. 19.
(11) M. H. Salaman, K. E. K. Rowson et J. J. Harvey, *Symposium Ciba Foundation (Tumor viruses of murine origin)*, J. Perugia et A. Churchill Ltd. ed., Londres, 1962, p. 214.
(12) H. Guisburg et L. Sachs, *Virology*, 13, 1961, p. 380.
(13) L. Gross, Y. Dreyfus et L. A. Moore, *Proc. Amer. Assoc. Can. Res.*, 3, 1961, p. 231.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.)

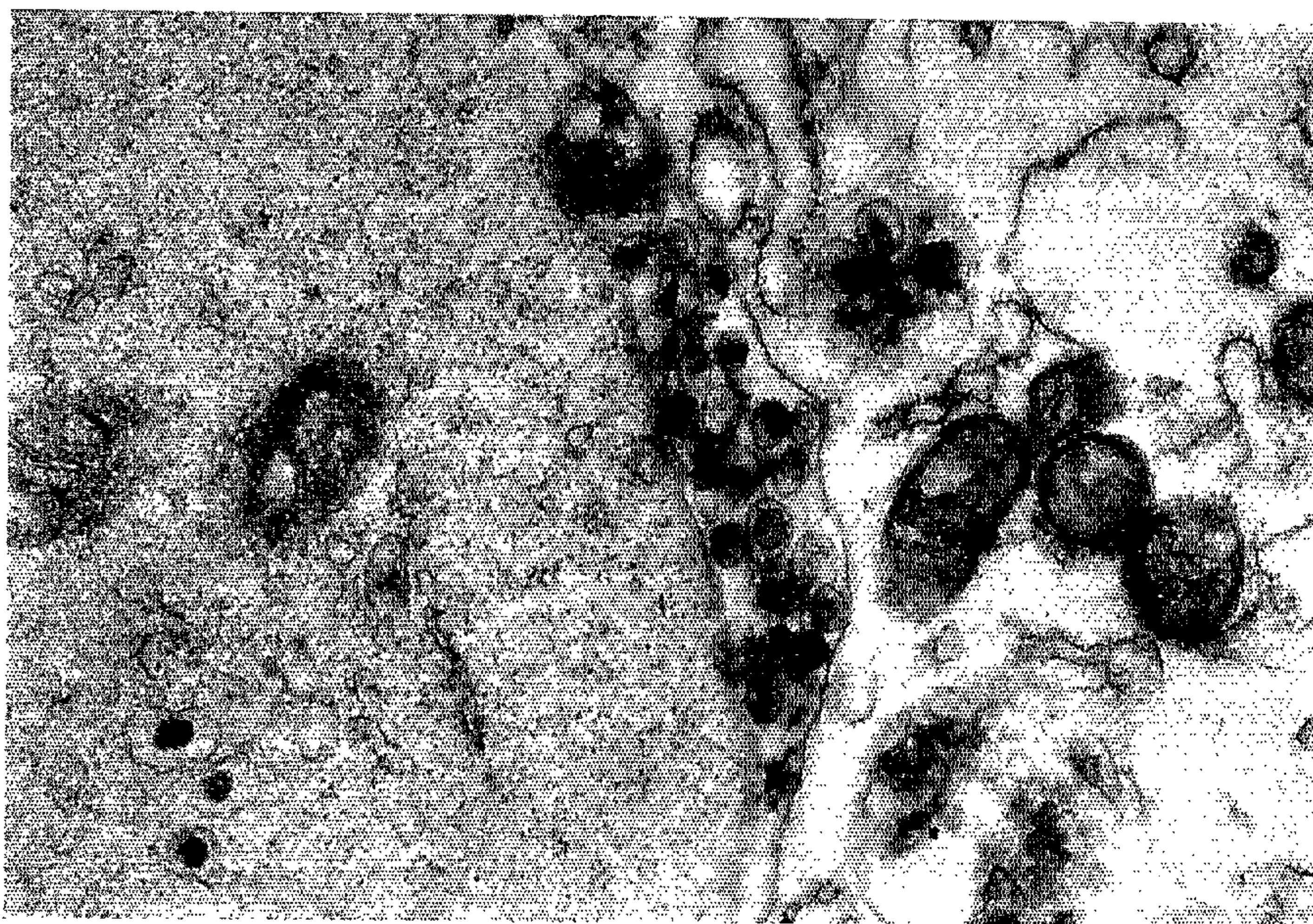
Explication des Figures.

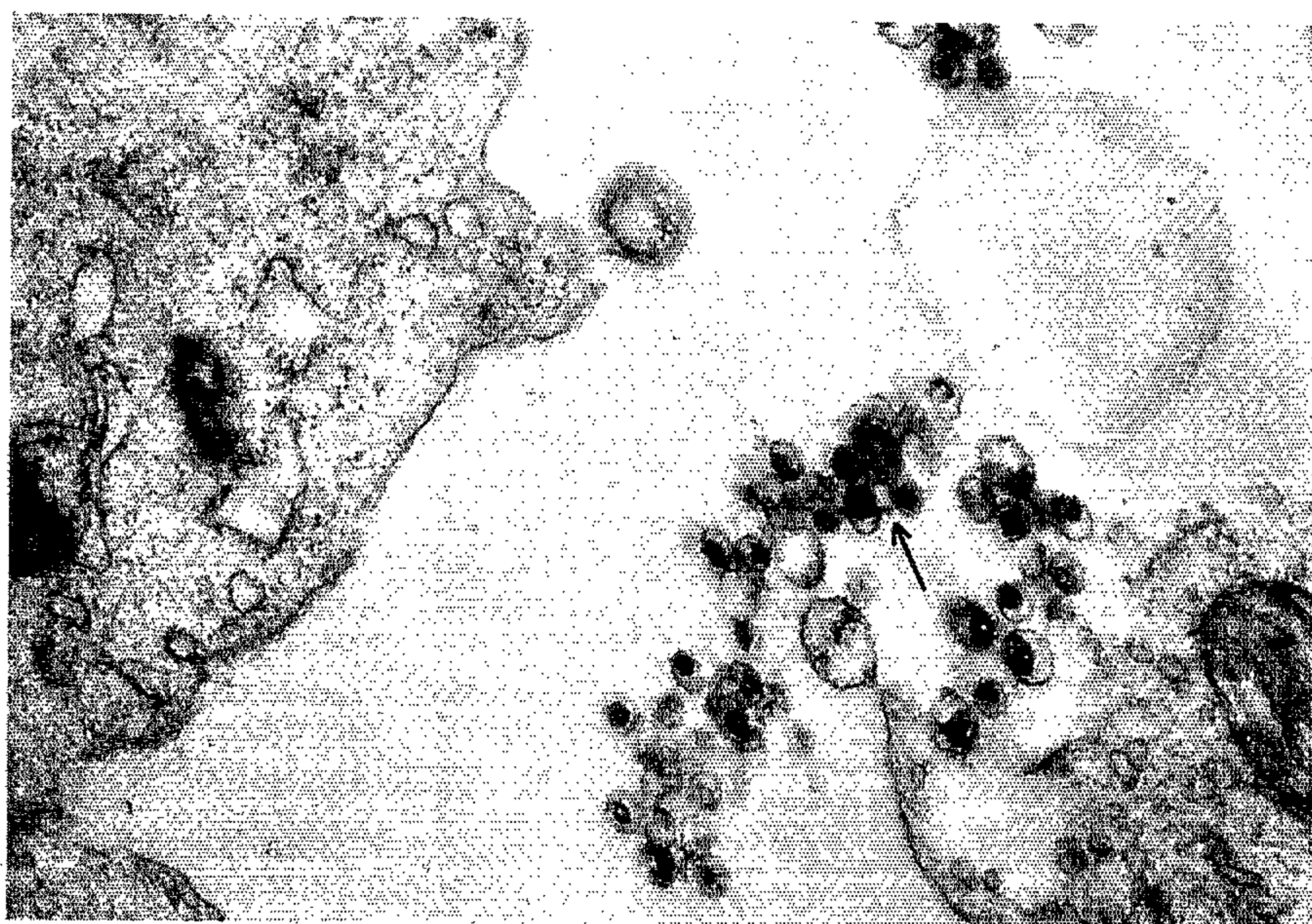
Fig. 1. — Particules extracellulaires de type C. *A gauche* dans les vésicules ergastoplasmiques, trois particules de type A. (G × 32 000.)

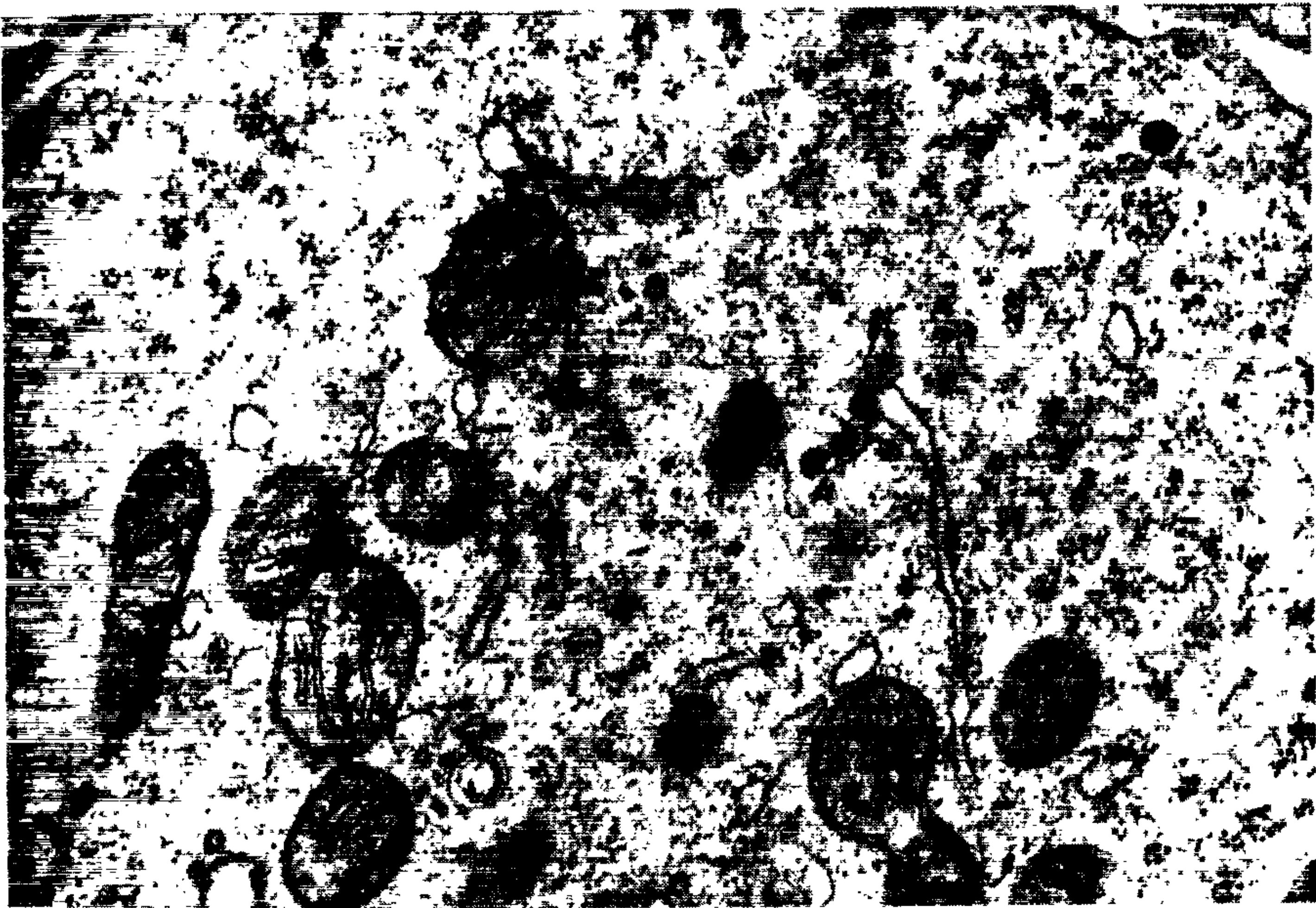
Fig. 2. — Particules extracellulaires de type C. La plupart ont subi un gonflement au cours de la préparation des spécimens. Quelques particules bien conservées (flèche). (G × 32000.)

Fig. 3. — Particules intracellulaires. L'une d'elles se forme à partir de la membrane ergastoplasmique. (G × 32 000.)

Fig. 4. — Bourgeonnements à la surface cellulaire, et quelques particules extracellulaires. (G × 32 000.)


1


2


3


4